

THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PARIS 6

Spécialité

**Biogéochimie Marine**

présentée par

**Mlle Claire LO MONACO**

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PARIS 6**

**Etude du carbone anthropique dans l'Océan Indien Austral :  
Distribution et variabilité décennale**

Thèse soutenue le 3 avril 2006 devant le jury composé de :

Madame Corinne LE QUERE.....Rapporteur  
Monsieur Stéphane BLAIN.....Rapporteur  
Monsieur Nicolas METZL.....Directeur de thèse  
Monsieur Alain POISSON.....Directeur de thèse  
Monsieur Gilles REVERDIN.....Examineur  
Monsieur Alain SALIOT.....Examineur



## **Etude du carbone anthropique dans l'Océan Indien Austral : Distribution et variabilité décennale**

Claire Lo Monaco,

Laboratoire d'Océanographie et du Climat : Expérimentations et Approches Numériques,  
Institut Pierre Simon Laplace (LOCEAN / IPSL), Université Pierre et Marie Curie, Paris.

### Résumé :

L'Océan Austral est le siège de processus de formation d'eaux modales, profondes et de fond, ce qui en fait un acteur d'importance dans la séquestration du carbone anthropique. Dans cette étude la distribution de carbone anthropique dans l'Océan Austral a été analysée en employant différentes méthodes diagnostiques. Les résultats déduits d'observations collectées à la frontière Indien-Atlantique (WOCE/CIVA2) montrent des inventaires de carbone anthropique plus élevés que les précédentes estimations basées sur les observations ou déduites de modèles océaniques. Parallèlement à l'invasion de carbone anthropique, le cycle du carbone océanique subit l'impact du changement climatique à travers la modification des processus dynamiques et biogéochimiques. L'analyse de données acquises entre 1978 et 2001 (GEOSECS, INDIGO, WOCE et OISO) montre que l'accroissement de carbone inorganique dissous (DIC) dans les Eaux de Mode (300-800m) est significatif sur les deux décennies. Sur la période 1985-2001, il est montré que les variations de DIC observées dans ces masses d'eau sont inférieures à l'accroissement de carbone anthropique. La différence, associée à une diminution des concentrations moyennes d'oxygène, pourrait être expliquée par une modification de la production primaire dans la région frontale circumpolaire. L'ensemble de ces résultats suggère, d'une part, de réviser les inventaires de carbone anthropique à l'échelle de l'Océan Austral et, d'autre part, de mieux prendre en compte le couplage entre cycles biogéochimiques et forçages climatiques pour séparer la variabilité naturelle et les impacts anthropiques dans l'océan.

**Study of anthropogenic carbon in the Southern Indian Ocean:  
Distribution and decadal variability**

Claire Lo Monaco,

Laboratoire d'Océanographie et du Climat : Expérimentations et Approches Numériques,  
Institut Pierre Simon Laplace (LOCEAN / IPSL), Université Pierre et Marie Curie, Paris.

Abstract :

The Southern Ocean where mode, deep and bottom water are formed has a high capacity for sequestering anthropogenic carbon. In this study the distribution of anthropogenic carbon in the Southern Ocean was analyzed using different data-based methods. Results deduced from observations collected at the Indian-Atlantic boundary (WOCE/CIVA2) show higher anthropogenic carbon inventories than previous estimates deduced from either observations or ocean models. In addition to the invasion of anthropogenic carbon, the ocean carbon cycle is subjected to the impact of climate change through the modification of dynamical and biogeochemical processes. The analysis of data collected between 1978 and 2001 (GEOSECS, INDIGO, WOCE and OISO) shows that the increase in dissolved inorganic carbon (DIC) in Mode Waters (300-800m) is significant over the two decades. Over the period 1985-2001, it is shown that the variations of DIC observed in these water masses are lower than the increase in anthropogenic carbon. The difference, which is associated with a decrease in oxygen mean concentrations, could be explained by a change primary production in the circumpolar frontal region. The results obtained in our study suggests that there is a need, firstly, to re-evaluate anthropogenic carbon inventories at the scale of the Southern Ocean and, secondly, to better account for the coupling between biogeochemical cycles and climate forcing in order to separate natural variability and anthropogenic impacts in the ocean.



# Remerciements

*J'adresse mes plus sincères remerciements à mes deux directeurs de thèse, Nicolas Metzl et Alain Poisson. Alain, merci de m'avoir accueillie au sein du laboratoire (ex-LBCM) et de m'avoir fait confiance pour entreprendre cette thèse. Nicolas, merci de m'avoir guidée à travers les chemins parfois tortueux de la recherche et de m'avoir donné les moyens de mener à bien ce travail dans les meilleures conditions.*

*Je tiens également à exprimer toute ma gratitude à Corinne Le Quéré et Stéphane Blain pour avoir accepté d'être rapporteur de ce travail. Merci aussi à Gilles Reverdin pour l'intérêt qu'il y a porté et à Alain Saliot qui m'a fait l'honneur de présider le jury de thèse.*

*Merci à tous ceux qui ont contribué à l'aboutissement de ce travail.*

*En particulier Christian Brunet, Jérôme Guigand, Bernard Schauer et Doris Thuiller, avec qui j'ai eu le plaisir de travailler en mer et à terre. Merci de m'avoir permis de travailler avec des données de qualité qui ont constitué une base solide pour ma thèse.*

*James Orr, Olivier Aumont et Keith Rodgers pour m'avoir permis d'accéder aux simulations réalisées dans le cadre du programme NOCES, et pour l'aide précieuse qu'ils m'ont apporté dans le traitement et l'analyse des sorties du modèle.*

*L'Institut Polaire Français (IPEV) pour avoir permis la réalisation des campagnes OISO à bord du Marion Dufresne. Je tiens à remercier tout particulièrement Yvon Balut et Pierre Sangiardi, chefs des opérations à bord. Merci aussi Alain, Martin et Sacha pour votre disponibilité et votre joyeuse compagnie.*

*Enfin, je ne saurais oublier les commandants et équipages du Marion Dufresne qui ont tout mis en œuvre pour la réussite des missions, malgré les caprices de l'Océan Austral.*

*Un grand merci aussi à tous ceux que j'ai eu le plaisir de côtoyer pendant ces années de thèse.*

*Mes deux compagnons d'aventure, Claire et Emily, avec qui j'ai partagé doutes et angoisses, mais aussi et surtout beaucoup de bons moments à Paris, Nice, Halifax ou Hawaï... et une belle réussite au final. Bravo les filles !*

*Les 'anciens' Anissa, Aurélien, Briac, Salem et Italo, merci pour vos conseils et bon courage pour la suite. Et les derniers arrivés, mais pas des moindres, Antoine et Céline, merci à tous les deux pour votre bonne humeur et votre enthousiasme.*

*Mille mercis aussi à Catherine pour sa patience, Dany et l'ensemble du personnel administratif pour leur aide précieuse.*

*Enfin, un remerciement tout particulier à mes parents qui m'ont toujours soutenue et à mes amis.*

*Merci à tous de m'avoir accompagnée jusqu'ici...*



# **ETUDE DU CARBONE ANTHROPIQUE DANS L'OCEAN INDIEN AUSTRAL : DISTRIBUTION ET VARIABILITE DECENNALE**

<b><u>INTRODUCTION GENERALE</u></b>	<b>11</b>
-------------------------------------	-----------

## **CHAPITRE 1 – PRESENTATION DE LA ZONE D'ETUDE**

INTRODUCTION	19
A - CONTEXTE DYNAMIQUE ET BIOGEOCHIMIQUE	20
1 - <u>Intérêt de la zone d'étude</u>	20
2 - <u>Dynamique océanique</u>	21
a) Circulation	21
b) Fronts hydrologiques	24
c) Masses d'eau	26
3 - <u>Caractéristiques biogéochimiques</u>	32
a) Production primaire et production exportée	32
b) Distribution des sels nutritifs majeurs	35
c) Les échanges air-mer de CO <sub>2</sub>	38
B - DONNEES RECENTES ET HISTORIQUES	40
1 - <u>Présentation des campagnes</u>	40
2 - <u>Protocoles d'échantillonnage et techniques de mesure</u>	46
3 - <u>Ajustement des mesures</u>	50

## **CHAPITRE 2 – METHODES DE CALCUL DU CARBONE ANTHROPIQUE**

1 - Historique des méthodes	57
2 - Méthode de Chen ( $C^0$ )	59
a) Présentation de la méthode	59
b) Paramétrisations	65
3 - Méthode de Gruber ( $\Delta C^*$ )	73
a) Présentation de la méthode	73
b) Paramétrisations	75
4 - Méthode TrOCA	80
a) Présentation de la méthode	80
b) Paramétrisations	82
5 - Incertitudes et erreurs	84
a) Discussion des incertitudes	84
b) Evaluation des erreurs	87

## **CHAPITRE 3 - PENETRATION DU CARBONE ANTHROPIQUE DANS L'OCEAN AUSTRAL A LA FRONTIERE INDIEN-ATLANTIQUE (SECTION WOCE I6)**

INTRODUCTION	93
A - DISTRIBUTION DU CARBONE ANTHROPIQUE	100
1 - Résultats de la méthode de Chen ( $C^0$ )	102
a) Distribution du carbone anthropique	102
b) Etude de sensibilité	104
c) Discussion	109
2 - Comparaison de trois méthodes directes : $C^0$ , $\Delta C^*$ et TrOCA	113
3 - Evaluation des résultats du modèle OPA-PISCES	119
a) Présentation du modèle et forçages	119
b) Distribution à 30°E	121
c) Discussion	123
B - INVENTAIRES DE CARBONE ANTHROPIQUE	129
1 - Inventaires de carbone anthropique déduits des observations	129
2 - Inventaires de carbone anthropique déduits du modèle OPA-PISCES	132
CONCLUSION	133

## **CHAPITRE 4 - ETUDE DE LA VARIATION DECENNALE DU CYCLE DU CARBONE DANS LES EAUX DE MODE DE L'OCEAN INDIEN**

INTRODUCTION	137
--------------	-----

1 - Caractérisation des Eaux de Mode dans l'Océan Indien Sud Ouest	138
2 - Evolution décennale des propriétés physiques et biogéochimiques	146
a) Température et salinité	146
b) Carbone inorganique dissous	147
c) Oxygène, alcalinité et nitrates	153
3 - Accumulation de carbone anthropique	158
4 - Discussion	163
a) Evolution décennale du système dynamique	163
b) Evolution décennale de l'activité biologique	164
c) Evolution décennale du cycle du carbone	166

CONCLUSION	169
------------	-----

CONCLUSION GENERALE	173
---------------------	-----

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	177
-----------------------------	-----

ANNEXES	189
---------	-----

Lo Monaco et al. (2005a), Journal of Geophysical Research

Lo Monaco et al. (2005b), Journal of Geophysical Research

Lo Monaco et Metzl (2005), CLIVAR Exchanges

Lo Monaco et Metzl (2005), Carbo-Ocean W.P.9



---

# INTRODUCTION GENERALE

---





## **INTRODUCTION GENERALE**

Depuis la Révolution Industrielle (milieu du 19<sup>ème</sup> siècle), avec l'utilisation massive des combustibles fossiles (charbon, gaz, pétrole), la destruction des forêts tropicales et les feux de brousses qui ravagent la savane, la quantité de dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) présent dans l'atmosphère n'a cessé d'augmenter (IPCC, 2001). Pour les années 1990, les émissions de CO<sub>2</sub> d'origine anthropique sont estimées à 7,1 giga tonnes de carbone par an (1 Gt = 10<sup>15</sup> g), dont 5,4 GtC/an libérées par la combustion des énergies fossiles et 1,7 GtC/an dues à une modification de l'utilisation des sols (Sarmiento et Gruber, 2002). Ces émissions alimentent les échanges de carbone qui s'opèrent naturellement entre l'atmosphère, l'océan et la biosphère terrestre (Figure I.1). L'océan et la biosphère terrestre absorbent chacun 1,9 GtC/an, soit plus de la moitié des émissions de CO<sub>2</sub> anthropique, limitant ainsi l'augmentation annuelle de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère à 3,3 GtC/an. La pression partielle de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère est passée de 280 ppm au début de l'ère industrielle à 370 ppm de nos jours (Prentice et al., 2001). Des mesures de pCO<sub>2</sub> dans les bulles d'air emprisonnées dans la glace de Vostok (Antarctique) ont révélé une fluctuation naturelle du CO<sub>2</sub> atmosphérique lors des successions glaciaire-interglaciaire avec des valeurs oscillant entre 180 ppm et 300 ppm (Petit et al., 1999). Mais alors que les plus fortes variations de CO<sub>2</sub> enregistrées dans le passé, de l'ordre de 100 ppm, s'effectuent sur plusieurs milliers d'années, l'accroissement anthropique de CO<sub>2</sub>, qui est de même amplitude, n'a cours que depuis deux siècles. Notre environnement, qui ne peut s'adapter à des changements aussi rapides est voué à des bouleversements d'amplitude mondiale.

Le CO<sub>2</sub>, qui est un important gaz à effet de serre, exerce une pression importante sur le système climatique : l'augmentation de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère s'accompagne d'une absorption accrue du rayonnement infrarouge responsable d'un réchauffement global à la surface de la Terre. Le dernier rapport du Panel Intergouvernemental sur le Changement Climatique (IPCC, 2001) souligne que « des preuves, nouvelles et plus fortes, montrent que la majeure partie du réchauffement observé au cours des 50 dernières années est à attribuer à l'activité humaine ». Selon l'IPCC (2001) la température moyenne au niveau du sol et à la surface des océans a augmenté de 0,6°C au cours du 20<sup>ème</sup> siècle et les modèles climatiques prévoient une augmentation supplémentaire de 1,5°C à 6°C d'ici la fin du 21<sup>ème</sup> siècle. Le réchauffement global est lui-même à l'origine d'importantes modifications du système climatique qui sont d'ores et déjà observées : « Il existe de nouvelles estimations de la réaction du climat aux forçages naturel et anthropique,

et de nouvelles techniques de détection ont été appliquées. Les études de détection et d'attribution prouvent presque toutes qu'il y a un signal anthropique dans les relevés climatiques des 35 à 50 dernières années. » (IPCC, 2001). A ces conséquences indirectes de l'augmentation de  $\text{CO}_2$  s'ajoute l'impact direct. Un rapport publié récemment par la Royal Society (Ocean Acidification Working Group, 2005) pose ainsi le problème de l'acidification des océans (diminution du pH) en réponse à l'invasion de  $\text{CO}_2$  anthropique dans l'océan. Toutes les modifications directes ou indirectes infligées à notre environnement, qui peuvent aggraver le changement climatique (rétroaction positive) ou au contraire le freiner (rétroaction négative), sont autant de facteurs d'incertitudes pour les prévisions climatiques à long terme.

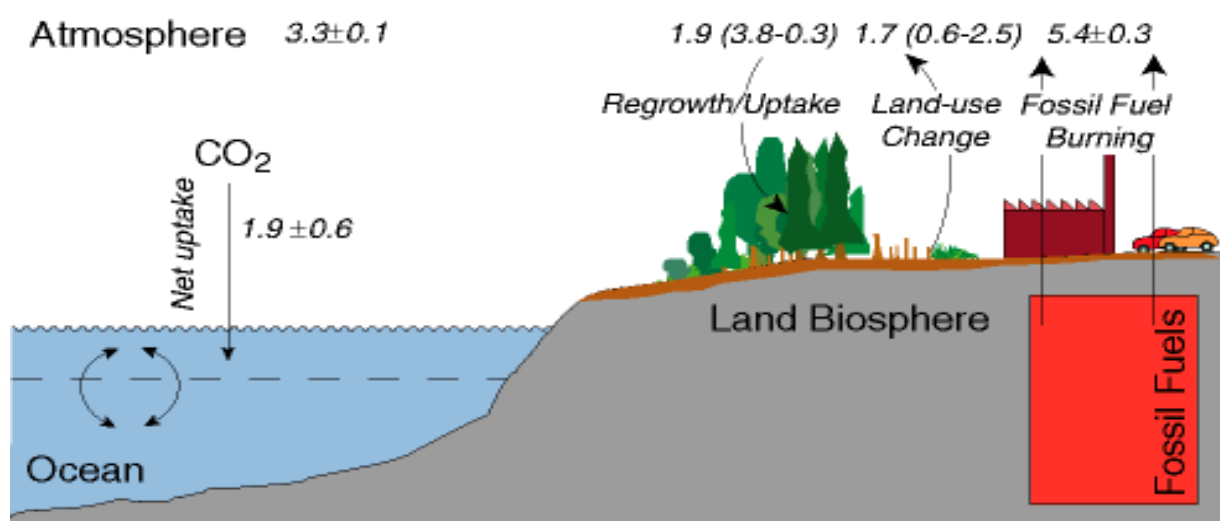


Figure I.1 : Echanges de  $\text{CO}_2$  entre les quatre principaux réservoirs de carbone (océan, sous-sol, biosphère terrestre et atmosphère). Flux net annuels exprimés en GtC/an ( $1\text{Gt} = 10^{15}\text{g}$ ). D'après Sarmiento et Gruber (2002).

Il existe un lien étroit entre le cycle du carbone dans l'océan et le climat de la Terre. En effet, si l'absorption de  $\text{CO}_2$  par les océans permet de limiter l'accumulation de cet important gaz à effet de serre dans l'atmosphère et donc le réchauffement global, l'invasion de  $\text{CO}_2$  anthropique dans l'océan et l'impact du changement climatique sur les processus océaniques peuvent diminuer ou augmenter la capacité d'absorption de  $\text{CO}_2$  de l'océan (réduction ou renforcement des pompes physique et biologique). Selon l'IPCC (2001), au cours des années 1990 entre un quart et un tiers des émissions de  $\text{CO}_2$  anthropique était absorbé par les océans, ce qui laisse présumer un rôle important de ce dernier dans le contrôle du réchauffement global. Mais l'évolution du couple océan-climat est très incertaine, le devenir du  $\text{CO}_2$  anthropique absorbé par les océans et la réponse de l'océan à la pression anthropique étant encore mal connus.

Les modifications qui s'opèrent dans l'océan directement ou indirectement liées à l'augmentation de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère, et qui peuvent être de nature chimique, physique ou biologique, sont potentiellement à l'origine de rétroactions de l'océan sur le changement climatique. Ainsi par exemple, l'invasion de CO<sub>2</sub> dans l'océan et l'augmentation de la température de surface impliquent une diminution de la solubilité du CO<sub>2</sub> dans l'océan (réduction des zones puits). Les modifications de la température et de la salinité de surface et l'évolution du régime des vents peuvent conduire à une intensification de la stratification de la colonne d'eau qui réduit les mélanges verticaux et limite ainsi le transport du carbone anthropique en profondeur (réduction de la pompe physique). La réponse des organismes marins face à la modification des facteurs environnementaux (augmentation de la température, acidification, élargissement des gyres oligotrophes, allongement de la période de croissance...) et son impact sur le pompage de CO<sub>2</sub> sont plus incertains (évolution de la production et de l'export de carbone, modification de la structure de l'écosystème planctonique...).

L'Océan Austral qui est le lieu de formation d'eaux modales, profondes et de fond a été identifié comme une région clé pour l'absorption et le transport du carbone anthropique. Les modèles océaniques et les méthodes de calcul directement basées sur l'observation s'accordent pour attribuer à l'Océan Austral un rôle dominant dans les flux air-mer contemporains de CO<sub>2</sub> anthropique, estimant sa contribution entre un tiers et la moitié du flux global (e.g. Matear, 2001 ; Orr et al., 2001 ; McNeil et al., 2003). Néanmoins, si les estimations de l'absorption de CO<sub>2</sub> anthropique obtenues par différentes méthodes à l'échelle d'un bassin océanique présentent généralement un bon accord, des différences importantes existent en ce qui concerne sa répartition régionale. Les études basées sur l'observation ou la modélisation s'accordent pour indiquer un flux important de CO<sub>2</sub> anthropique dans l'océan aux moyennes latitudes en relation avec la formation de l'Eau de Mode Subantarctique et l'Eau Antarctique Intermédiaire, tandis que le rôle de l'Eau Antarctique de Fond formée aux hautes latitudes fait encore débat. En effet, alors que certaines études suggèrent une faible accumulation de carbone anthropique au sud de 50°S (e.g. Sabine et al., 2004a), d'autres montrent que la subduction d'eaux denses observée autour du continent Antarctique joue un rôle essentiel dans la séquestration du carbone anthropique en profondeur (McNeil et al., 2001; Matear et McNeil, 2003 ; Lo Monaco et al., 2005a,b).

Une des conséquences directes de l'accumulation de  $\text{CO}_2$  anthropique dans l'océan est la modification de la chimie des carbonates qui conduit à une diminution du pH (acidification) et de la concentration en ions carbonates impliquant une diminution du niveau de saturation du carbonate de calcium. Une étude récente basée sur différents modèles océaniques suggère que les eaux de surface aux hautes latitudes Sud pourraient vraisemblablement devenir sous-saturées vis-à-vis du carbonate de calcium avant la fin du siècle (Orr et al., 2005). Cette modification chimique, qui apparaît trop rapide pour permettre toute adaptation, pourrait avoir un impact dramatique sur les organismes marins qui possèdent une structures carbonatée (coquilles ou tests calcaires). Parallèlement à l'invasion de  $\text{CO}_2$  anthropique dans l'océan et son impact direct sur la composition chimique des eaux et sur les écosystèmes marins, des variations décennales des propriétés physiques et biogéochimiques ont été détectées dans l'Océan Austral, qui reflètent la variabilité naturelle des processus dynamiques et biologiques et/ou la réponse de l'océan au changement climatique (e.g. Wong et al., 1999 ; Bindoff et McDougall, 2000 ; Matear et al., 2000 ; Gille, 2002 ; Bryden et al., 2003 ; Gregg et al., 2003). Une large gamme de modèles océaniques a été développée dans le but d'évaluer la réponse de l'océan au changement climatique et de prédire les rétroactions. Ces modèles utilisés en mode forcé ou couplés avec des modèles d'atmosphère, de glace et de la biosphère terrestre, prévoient des changements substantiels dans la dynamique des masses d'eau et l'activité biologique. Plusieurs études suggèrent que l'Océan Austral pourrait se révéler particulièrement sensible à l'évolution du climat (e.g. Sarmiento et Le Quéré, 1996 ; Matear et Hirst, 1999 ; Bopp et al., 2001). Dans cette région les modèles prévoient notamment une intensification de la stratification de la colonne d'eau (diminution de la profondeur de la couche de mélange et réduction des apports verticaux), une réduction du taux de formation d'eaux (ralentissement de la pompe physique de  $\text{CO}_2$ ) et une modification de la couverture nuageuse et de la glace de mer et donc de l'apport de lumière en surface accompagnée d'un allongement de la période de croissance du phytoplancton (modification de la pompe biologique).

Le rôle important de l'Océan Austral dans l'absorption de  $\text{CO}_2$  anthropique et donc dans la régulation du réchauffement global, ainsi que les rétroactions attendues sur le changement climatique et la possible acidification des eaux aux hautes latitudes, appellent à poursuivre les études sur le cycle du carbone dans cette région. Dans ce contexte, l'objectif de ma thèse est d'apporter des éléments de réponse basés sur l'observation pour comprendre le cycle du carbone océanique actuel et évaluer sa réponse aux perturbations anthropiques, ce qui nécessite de réduire les incertitudes qui subsistent encore concernant la répartition spatiale du carbone anthropique dans l'Océan Austral et sa variabilité temporelle.

## Plan de la thèse

Le premier chapitre de cette thèse est consacré à la description de la zone d'étude et des données qui seront utilisées par la suite. La zone d'étude, qui couvre le secteur Indien Ouest de l'Océan Austral, sera d'abord présentée du point de vue dynamique avant d'aborder ses caractéristiques biogéochimiques. Dans une seconde partie nous présenterons les campagnes d'observation réalisées dans cette région de l'Océan Austral et sur lesquelles nous avons basé notre étude (programmes GEOSECS, INDIGO, WOCE et OISO). Les protocoles d'échantillonnage et techniques de mesure seront décrits succinctement, puis l'incertitude des données et les ajustements requis seront présentés.

Le deuxième chapitre propose une description détaillée des trois méthodes de calcul que nous avons utilisées pour estimer l'accumulation de carbone anthropique dans l'océan. Après un historique des méthodes de calcul basées sur l'observation, nous décrirons le principe de chacune des trois méthodes et présenterons les paramétrisations que nous avons choisi d'utiliser. Enfin, les sources d'incertitudes seront identifiées et discutées et l'erreur associée à ces méthodes quantifiée.

Les estimations de carbone anthropique obtenues le long de la section CIVA2 à la frontière Indien-Atlantique seront présentées dans le troisième chapitre. Une première partie sera consacrée à la distribution du carbone anthropique le long de la section. Nous présenterons d'abord une description détaillée des résultats obtenus avec une première méthode qui seront confrontés à la distribution des CFCs, un autre traceur transitoire. Ce premier résultat sera ensuite comparé avec les estimations de carbone anthropique obtenues suivant deux autres méthodes de calcul. Enfin, la distribution du carbone anthropique estimée le long de 30°E en se basant sur les observations sera comparée aux simulations réalisées avec le modèle océan-carbone de l'Institut Pierre Simon Laplace (modèle OPA-PISCES) utilisé en mode forcé. Dans une seconde partie, nous proposerons une comparaison des inventaires de carbone anthropique estimés le long de 30°E à partir des observations afin de mettre en évidence l'incertitude liée au choix de la méthode. Les inventaires simulés par le modèle OPA-PISCES seront ensuite comparés aux inventaires déduits de l'observation.

Enfin, dans le quatrième et dernier chapitre nous nous intéresserons à la variabilité décennale du carbone anthropique dans l'océan. Cette étude focalisée sur les eaux de mode formées localement a été menée en relation avec l'étude de l'évolution décennale des mesures de carbone inorganique dissous (DIC) et autres propriétés physiques et biogéochimiques associées au cycle du carbone (température, salinité, oxygène, alcalinité et nitrates) afin de distinguer la variabilité naturelle du cycle du carbone océanique de l'accumulation de carbone anthropique.

---

# CHAPITRE 1 :

## PRESENTATION DE LA ZONE D'ETUDE

---

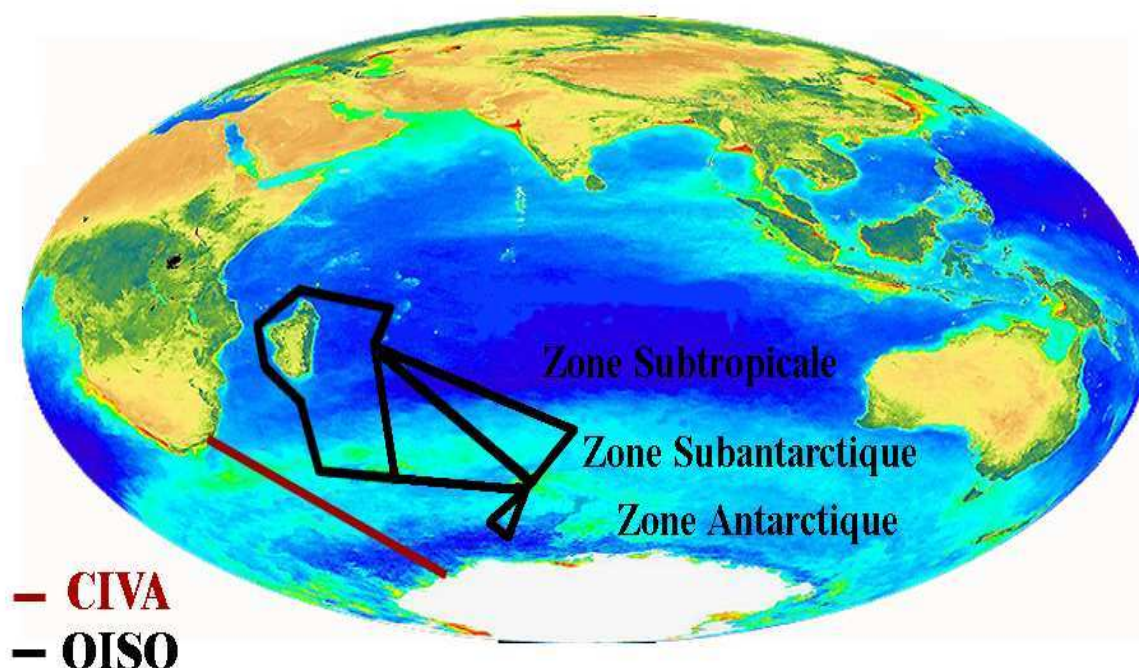
INTRODUCTION	19
<b>A - CONTEXTE DYNAMIQUE ET BIOGEOCHIMIQUE</b>	<b>20</b>
<b>1 - Intérêt de la zone d'étude</b>	<b>20</b>
<b>2 - Dynamique océanique</b>	<b>21</b>
a) Circulation	21
b) Fronts hydrologiques	24
c) Masses d'eau	26
<b>3 - Caractéristiques biogéochimiques</b>	<b>32</b>
a) Production primaire et production exportée	32
b) Distribution des sels nutritifs majeurs	35
c) Les échanges air-mer de CO <sub>2</sub>	38
<b>B - DONNEES RECENTES ET HISTORIQUES</b>	<b>40</b>
<b>1 - Présentation des campagnes</b>	<b>40</b>
<b>2 - Protocoles d'échantillonnage et techniques de mesure</b>	<b>46</b>
<b>3 - Ajustement des mesures</b>	<b>50</b>





## INTRODUCTION

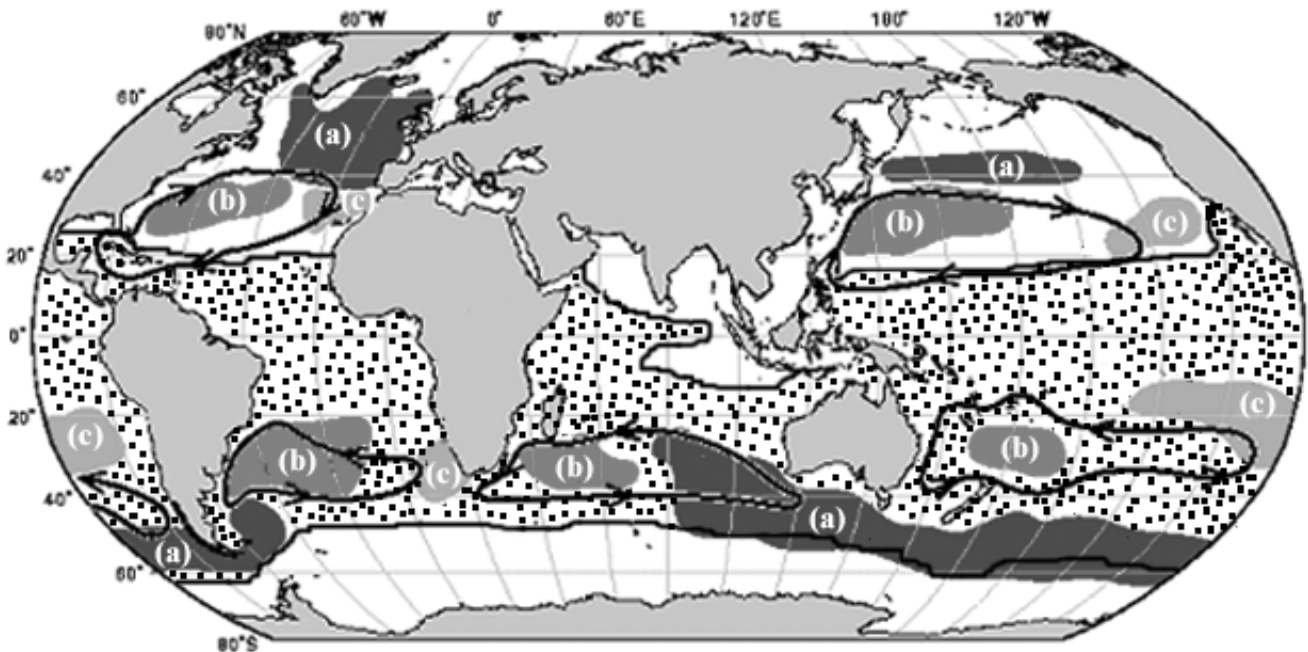
La zone d'étude qui couvre le secteur Indien Ouest de l'Océan Austral (30-70°S et 30-80°E) englobe des systèmes hydrologiques et biologiques très différents (Figure 1.1). Ce premier chapitre a pour but de décrire le contexte hydrologique de l'étude et de présenter les observations sur lesquelles notre étude est basée. Dans un premier temps, les mécanismes dynamiques qui gouvernent la région sont abordés et reliés aux caractéristiques biogéochimiques de l'Océan Austral. Les propriétés physico-chimique des masses d'eau en présence seront présentées en se basant sur les observations des campagnes CIVA et OISO. Les campagnes qui ont été réalisées dans cette région et sur lesquelles nous avons basé notre étude sont présentées dans une seconde partie où sera aussi discutée l'incertitude associée aux mesures des propriétés océaniques que nous avons utilisées.



*Figure 1.1 : Distribution de la chlorophylle à la surface du globe en moyenne annuelle (image satellitale composite SeaWiFs) et trajets de la campagne CIVA 2 effectuée le long de 30°E en février-mars 1996 et des campagnes OISO répétées dans l'Indien Sud-Ouest depuis 1998*

**A - CONTEXTE HYDROLOGIQUE : DYNAMIQUE ET BIOGEOCHIMIE****1 - Intérêt de la zone d'étude**

L'Océan Austral, limité au sud par le continent Antarctique et ouvert au nord sur les trois principaux bassins, occupe une place centrale dans les échanges inter-océaniques. C'est aussi le siège de processus de formation d'eaux de mode, profondes et de fond qui constituent une voie d'entrée vers l'océan intérieur, conférant ainsi à l'Océan Austral un rôle potentiel dans la séquestration et le transport du carbone anthropique.



*Figure 1.2 : Distribution des eaux de mode selon Hanawa et Talley (2000) : Eau de Mode Subantarctique et Subpolaire (a) , Eau de Mode Subtropicale (b), Eau de Mode Subtropicale Est (c) et Eau Antarctique Intermédiaire (surface pointillées). Les eaux de mode se forment aux moyennes latitudes au niveau des gyres subtropicaux (représentés par les flèches).*

Le secteur Indien de l'Océan Austral, où se forment l'Eau de Mode Subtropicale et Subantarctique (Hanawa et Talley, 2000), offre un terrain privilégié pour étudier la pénétration du carbone anthropique dans l'océan et sa variabilité décennale. En effet, les eaux de mode acquièrent leurs caractéristiques physico-chimiques au contact de l'atmosphère aux moyennes latitudes avant d'être redistribuées dans l'océan par la dynamique régionale (Figure 1.2). Les

propriétés conservatives, comme la température et la salinité, sont mémorisées par les eaux de mode, alors que les paramètres associés au cycle du carbone comme le carbone inorganique dissous, l'alcalinité, l'oxygène ou les sels nutritifs, sont modifiés par l'activité biologique (paramètres non conservatifs). L'étude des eaux de mode de l'Océan Indien renseigne ainsi sur l'évolution récente des processus océaniques qui contrôlent le cycle du carbone en relation avec l'évolution des forçages atmosphériques ( $\text{CO}_2$ , température, précipitations, vents) et les variations de production primaire.

### **2 - Dynamique océanique**

#### **a) Circulation**

Dans la partie nord de la zone d'étude, la circulation de surface est régie par le gyre subtropical animé d'un mouvement anticyclonique (Figure 1.2). L'étude du transport des 1000 premiers mètres du gyre effectuée par Stramma et Lutjeharms (1997) montre une structure complexe centrée sur l'ouest du bassin Indien et refermée par plusieurs branches à l'est du gyre. Sur la bordure ouest du gyre, les courants s'intensifient pour former le Courant des Aiguilles, le courant de bord ouest le plus énergétique de l'hémisphère Sud (Gordon, 2003). Le Courant des Aiguilles transporte majoritairement des eaux de la branche ouest du gyre subtropical indien et, pour une plus faible contribution, les eaux du Courant Est de Madagascar. Vers 40°S le Courant des Aiguilles effectue une brusque rétroflexion en direction de l'Océan Indien, c'est le Courant de Retour des Aiguilles.

Au sud de 40°S, les forts vents d'ouest génèrent une circulation zonale vers l'est, le Courant Circumpolaire Antarctique (ACC). Ce courant qui fait le tour de l'Antarctique met en relation les trois grands bassins Atlantique, Indien et Pacifique et joue ainsi un rôle primordial dans la redistribution de chaleur et autres propriétés océaniques. Dans le secteur Indien de l'Océan Austral, l'ACC s'étend sur une large bande latitudinale (40-65°S), mais l'essentiel du transport se fait dans les jets situés au niveau des fronts hydrologiques (Orsi et al., 1995 ; Belkin et Gordon, 1996, Kostianoy et al., 2004). Le régime des vents s'inverse au sud de 65°S, générant une circulation vers l'ouest, la Dérive Antarctique (AD), que l'on observe tout autour du continent Antarctique (Heil et Allison, 1999).

Les eaux de mode se forment dans la large zone frontale qui marque la transition entre les eaux chaudes subtropicales et les eaux froides antarctiques, plongent entre 500 et 1500m de profondeur et sont entraînées en partie vers l'est par le courant circumpolaire et en partie vers le nord sous les eaux du gyre subtropical (Figure 1.2). Le transport des eaux de mode vers l'équateur, qui constitue la branche supérieure de la circulation thermohaline, est compensé par un apport d'eaux profondes d'origine atlantique, indienne et pacifique qui alimentent la couche profonde de l'Océan Austral (Gordon, 1986 ; Sloyan et Rintoul, 2001).

L'Eau Profonde Nord Atlantique (NADW) constitue la branche inférieure de la circulation thermohaline (Figure 1.3). Formée dans la Mer du Groenland et du Labrador, la NADW plonge vers 2000-3500m jusqu'à l'Océan Austral où elle est entraînée vers l'est par la circulation circumpolaire. Une partie de la NADW alimente l'Eau Profonde Circumpolaire (CDW), lieu de convergence des eaux profondes atlantique, indienne et pacifique. Une autre partie de la NADW pénètre dans le bassin Indien puis Pacifique où elle est modifiée par mélange avec les eaux environnantes pour donner l'Eau Profonde Nord Indienne (NIDW) et Nord Pacifique (NPDW). La circulation thermohaline assure ainsi un transport méridien d'eau et de chaleur de l'Atlantique Nord vers les hautes latitudes Sud où la circulation circumpolaire assure la redistribution dans les trois océans.

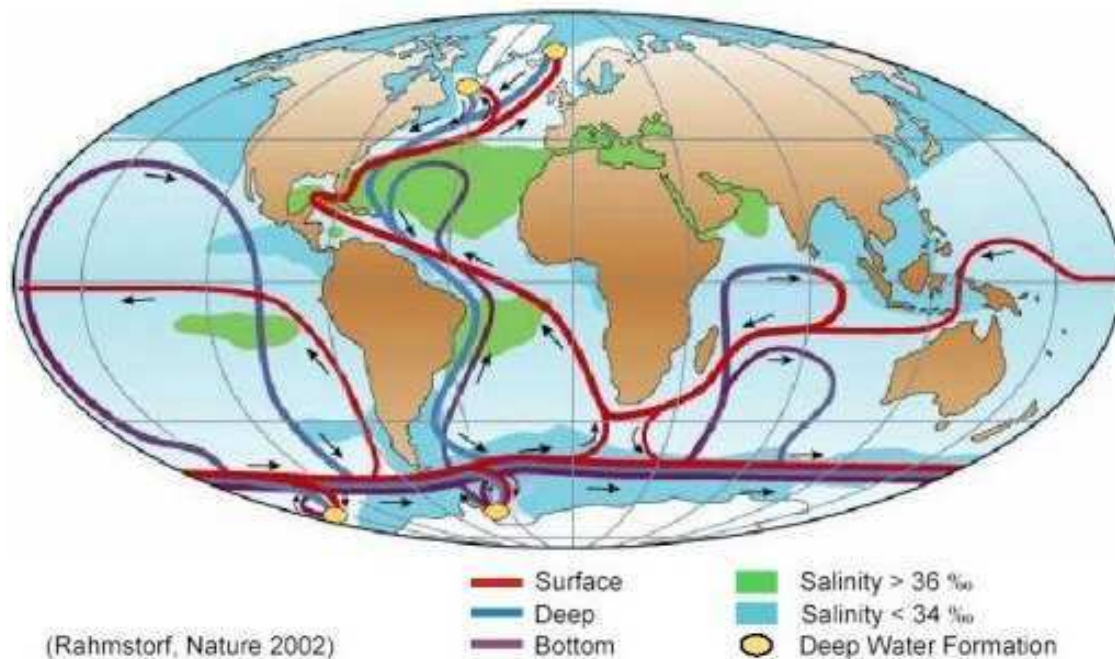


Figure 1.3 : Représentation schématique de la circulation thermohaline globale selon Broecker (1991) et Rahmstorf (2002). Les courants de surface sont indiqués en rouge et le transport des eaux profondes et de fond en bleu et en violet. Les principales sources d'eaux profondes (Atlantique Nord) et d'eaux de fond (Antarctique) sont représentées en jaune. Les zones de minimum et de maximum de salinité de surface sont en bleu et en vert.

Au sud de l'ACC, l'inversion du régime des vents est associée à une zone de remontée d'eaux (upwelling) qui met en relation l'océan profond avec la couche de surface (Figure 1.4). Les propriétés de la CDW sont modifiées au contact des eaux froides antarctiques pour former une masse d'eau plus dense qui plonge, soit vers le nord où elle est reprise dans la circulation circumpolaire, soit vers le sud en direction de la pente continentale Antarctique (Orsi et al., 2002). Dans certaines régions de l'Océan Austral, comme la Mer de Weddell, la Mer de Ross où la Terre Adélie, le mélange entre les eaux de la pente continentale Antarctique et la CDW modifiée conduit à la formation des eaux antarctiques les plus denses, l'Eau Antarctique de Fond (AABW) qui alimente le fond des trois principaux bassins (e.g. Gordon, 1971; Gill, 1973; Wong et al., 1998 ; Rintoul et Bullister, 1999 ; Orsi et al., 2002).

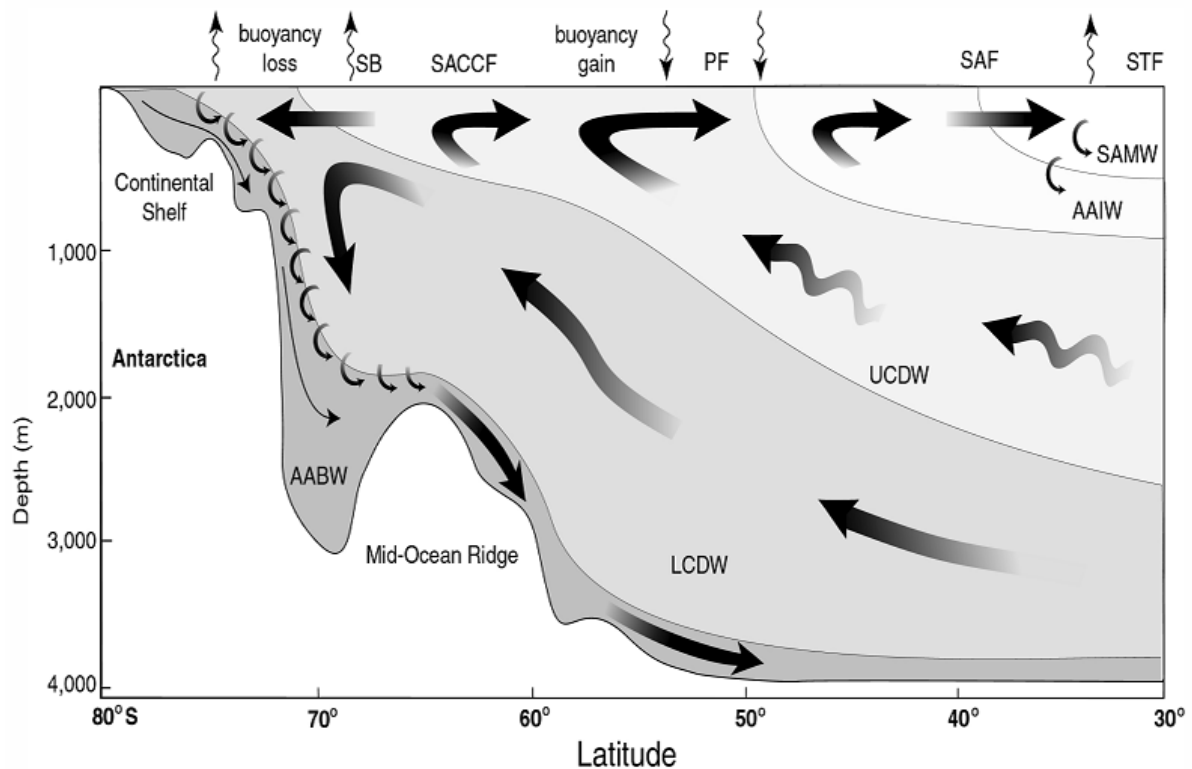


Figure 1.4 : Représentation schématique de la circulation dans l'Océan Austral d'après Speer et al. (2000). La remontée d'eaux profondes (UCDW et LCDW) alimente la couche de surface où les eaux sont transformées par échange d'eau et de chaleur avec l'atmosphère pour éventuellement former les eaux de modes (SAMW et AAIW) ou l'Eau Antarctique de Fond (AABW).

## b) Fronts hydrologiques

La transition entre les eaux du gyre subtropical et les eaux antarctiques se fait au travers d'une large bande frontale matérialisée par des gradients thermohalins importants. Dans le secteur Indien de l'Océan Austral, Belkin et Gordon (1996) identifient cinq fronts regroupés en deux structures frontales distinctes, la zone frontale subtropicale et la zone frontale polaire (Figure 1.5). Ces fronts marquent la frontière entre trois grandes provinces biogéochimiques : la Zone Subtropicale, la Zone Subantarctique et la Zone Antarctique (Figure 1.1).

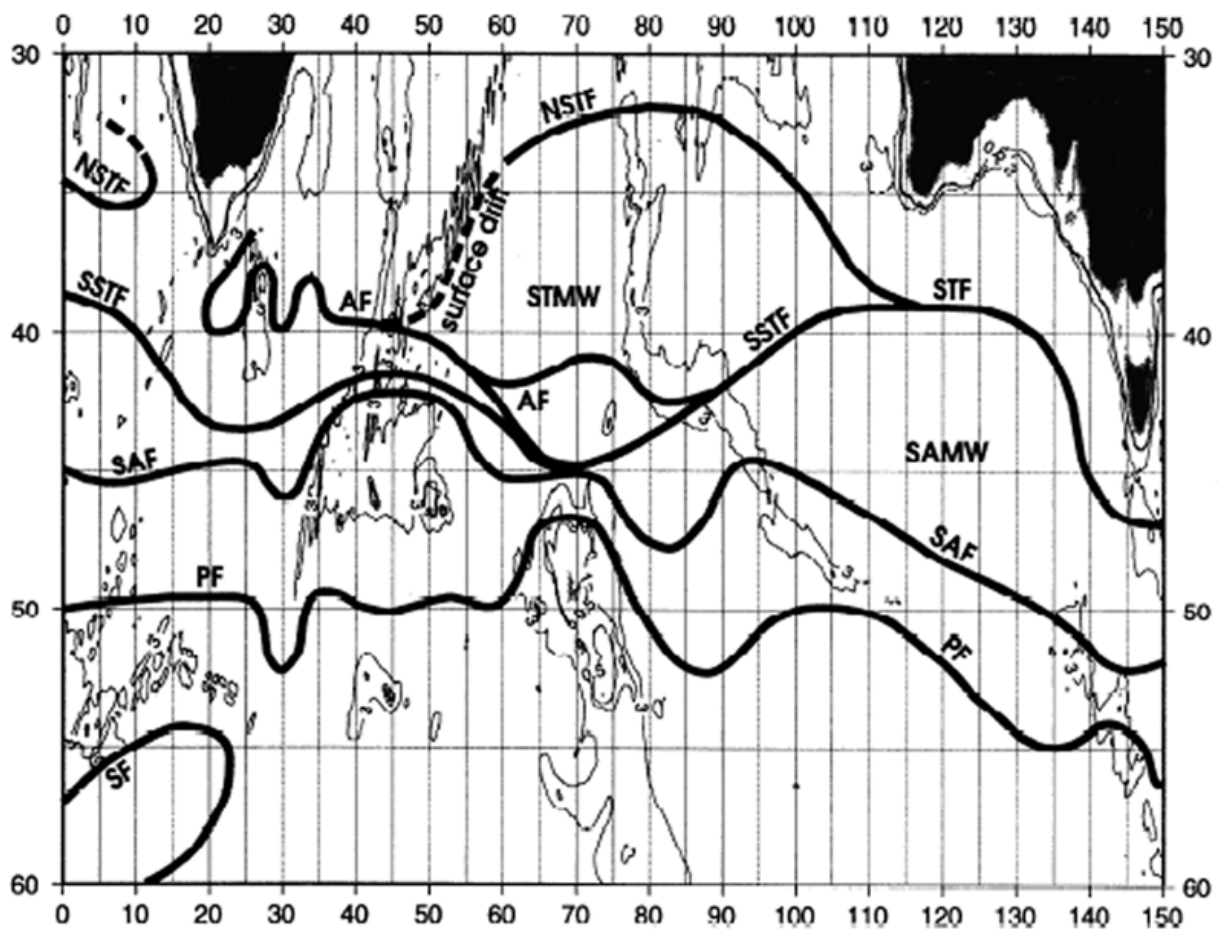


Figure 1.5 : Position moyenne des fronts dans l'Océan Indien Sud selon Belkin et Gordon (1996), le Front Subtropical Nord (NSTF) et le Front Subtropical Sud (SSTF) au centre desquels se forme l'Eau de Mode Subtropicale (STMW), le Front des Aiguilles (AF), le Front Subantarctique (SAF) au nord duquel se forme l'Eau de Mode Subantarctique (SAMW), le Front Polaire (PF) et le Front Sud (SF).

La Zone Subtropicale est située au nord de la structure frontale subtropicale qui marque la transition entre le gyre subtropical et le Courant Circumpolaire Antarctique (ACC). Dans la partie ouest du bassin Indien où le Courant des Aiguilles entraîne les eaux subtropicales vers le sud, la Zone Subtropicale s'étend jusqu'à vers 40°S, au nord du Front des Aiguilles (AF). Dans la partie centrale du bassin Indien, la Zone Subtropicale est bordée par une large zone frontale située entre les deux branches du Front Subtropical : le Front Subtropical Nord (NSTF) observé au niveau de la zone de convergence des alizés et des vents d'ouest et le Front Subtropical Sud (SSTF) associé à la limite nord de l'ACC qui marque la frontière de l'Océan Austral.

La Zone Subantarctique, associée au plus fort du transport circumpolaire, représente plus de la moitié de la surface de l'Océan Austral (Orsi et al., 1995 ; Belkin et Gordon, 1996). Limitée par le Front Subtropical Sud (SSTF) et le Front Subantarctique (SAF), la Zone Subantarctique n'est pourtant pas très étendue dans la partie ouest du bassin Indien où les deux fronts ne sont éloignés que de quelques degrés de latitude, mais elle s'élargit nettement vers l'est du bassin, lieu de formation de l'Eau de Mode Subantarctique (Hanawa et Talley, 2000). La Zone Subantarctique se distingue par des mélanges convectifs importants en hiver, la profondeur de la couche de mélange atteignant fréquemment 400-500m à l'Est de 60°E comme le montrent les données des campagnes OISO (Metzl et al., 1999). Au sud du SAF, la transition vers les eaux froides antarctiques génère une zone de fort gradient thermique, la zone frontale polaire, qui s'étend jusqu'au Front Polaire (PF).

La Zone Antarctique située au sud du PF est caractérisée par un minimum de température formé en hiver au contact de l'atmosphère et qui persiste en subsurface (50-200m) lorsque les eaux de surface se réchauffent. L'extension maximale vers le nord de la couche de température minimum est un critère souvent utilisé pour positionner le Front Polaire qui marque la limite nord de l'Océan Antarctique (2°C à 200m).



### c) Masses d'eau

La dynamique de l'océan met en présence des masses d'eau d'origine diverse, différenciées par leurs caractéristiques physico-chimiques. La température potentielle ( $\theta$ ) et la salinité (S) sont les propriétés les plus couramment utilisées pour discerner les différentes masses d'eau (Figure 1.6).

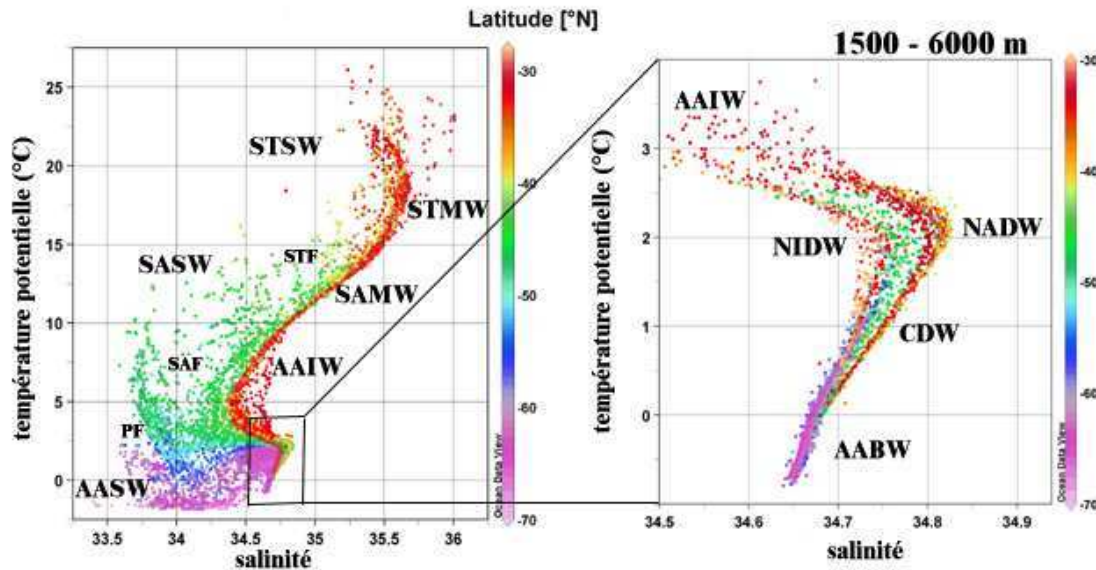


Figure 1.6 : Diagramme T-S des eaux observées dans le secteur Indien Ouest de l'Océan Austral pendant les campagnes CIVA 2 et OISO 1 à 6. Les eaux de surface et les eaux de modes sont repérées sur le diagramme de gauche en relation avec la position des fronts majeurs (STF, SAF, PF). Les eaux profondes et les eaux de fond sont représentées sur le diagramme de droite. STSW: Eau de Surface Subtropicale, SASW: Eau de Surface Subantarctique, AASW: Eau de Surface Antarctique, STMW: Eau de Mode Subtropicale, SAMW: Eau de Mode Subantarctique, AAIW: Eau Antarctique Intermédiaire, NIDW: Eau Profonde Nord Indienne, NADW: Eau Profonde Nord Atlantique, CDW: Eau Profonde Circumpolaire et AABW: Eau Antarctique de Fond.

#### Eaux de surface

Dans l'ouest du bassin Indien, l'Eau de Surface Subtropicale (STSW), la plus chaude et la plus salée de la région, est entraînée vers le sud par le Courant des Aiguilles jusque vers 40°S puis vers l'est par le Courant de Retour des Aiguilles. La large bande frontale créée par la convergence des fronts entre 40°S et 50°S est caractérisée par une chute rapide de la température et de la salinité de surface, entrecoupée d'un palier vers 45°S où la température est plus homogène (10-14°C, Figure 1.6). La salinité est minimale (<34,2) dans la zone frontale polaire (45-50°S) et dans la Zone Antarctique (50-70°S). L'Eau de Surface Antarctique (AASW) est la plus froide ( $\theta < 2^\circ\text{C}$ ). Les températures les plus faibles matérialisent l'Eau d'Hiver (WW) que l'on retrouve en subsurface pendant l'été lorsque les eaux de surface se réchauffent.



### Eaux de mode

Le terme eaux de mode (ou eaux modales) englobe toutes les masses d'eau formées aux moyennes latitudes et transportées vers l'équateur, sous les eaux du gyre subtropical (Figure 1.2). Les eaux de mode se forment en hiver lorsque les eaux de surface deviennent aussi froides que les eaux sous-jacentes. Il se forme alors une épaisse couche d'eau homogène qui peut atteindre 600m de profondeur dans les régions où les mélanges convectifs sont importants en hiver. Selon Rintoul et England (2001), le refroidissement hivernal des eaux de surface est accentué au nord des fronts par des apports d'eau plus froide qui passe au travers du front (mélange cross-frontal). La couche mélangée est isolée de l'atmosphère en été quand la température augmente en surface mais, entraînée vers l'est par la circulation circumpolaire, elle retrouve le contact avec l'atmosphère l'hiver suivant jusqu'à devenir suffisamment dense pour plonger dans l'océan intérieur. On distingue plusieurs types d'eaux modales en fonction de leur origine : l'Eau de Mode Subtropicale, l'Eau de Mode Subantarctique et l'Eau Antarctique Intermédiaire.

L'Eau de Mode Subtropicale (STMW) est l'eau modale la moins dense. Formée dans la partie chaude de la zone frontale, elle plonge vers 500m de profondeur sous le gyre subtropical. Dans l'Océan Indien, la zone de distribution de la STMW est restreinte à l'ouest du bassin (Figure 1.2). Selon Belkin et Gordon (1996), la STMW serait formée entre les deux branches du Front Subtropical (32-40°S). Caractérisée par une température relativement constante (thermostat), la STMW est bien marquée entre 400 et 600m au nord de 35°S sur le trajet Ouest des campagnes OISO et entre 200 et 600m au nord de 40°S sur le trajet Est (Figure 1.7a).

L'Eau de Mode Subantarctique (SAMW), plus froide et moins salée que la STMW, plonge au nord du Front Subantarctique (40-45°S) entre 600 et 900m de profondeur (McCartney, 1977). Masse d'eau homogène en température et en salinité, la SAMW se forme dans l'Océan Indien Sud Est où les mélanges convectifs hivernaux sont importants (Hanawa et Talley, 2000). Une partie de la SAMW est entraînée vers le sud-est par la circulation circumpolaire tandis qu'une autre partie est redistribuée vers le nord et vers l'ouest sous les eaux du gyre subtropical (Figure 1.2). Sur les données OISO, la signature de la SAMW est clairement visible au nord de 35°S sur le trajet Ouest et au nord de 45°S sur le trajet Est (Figure 1.7).

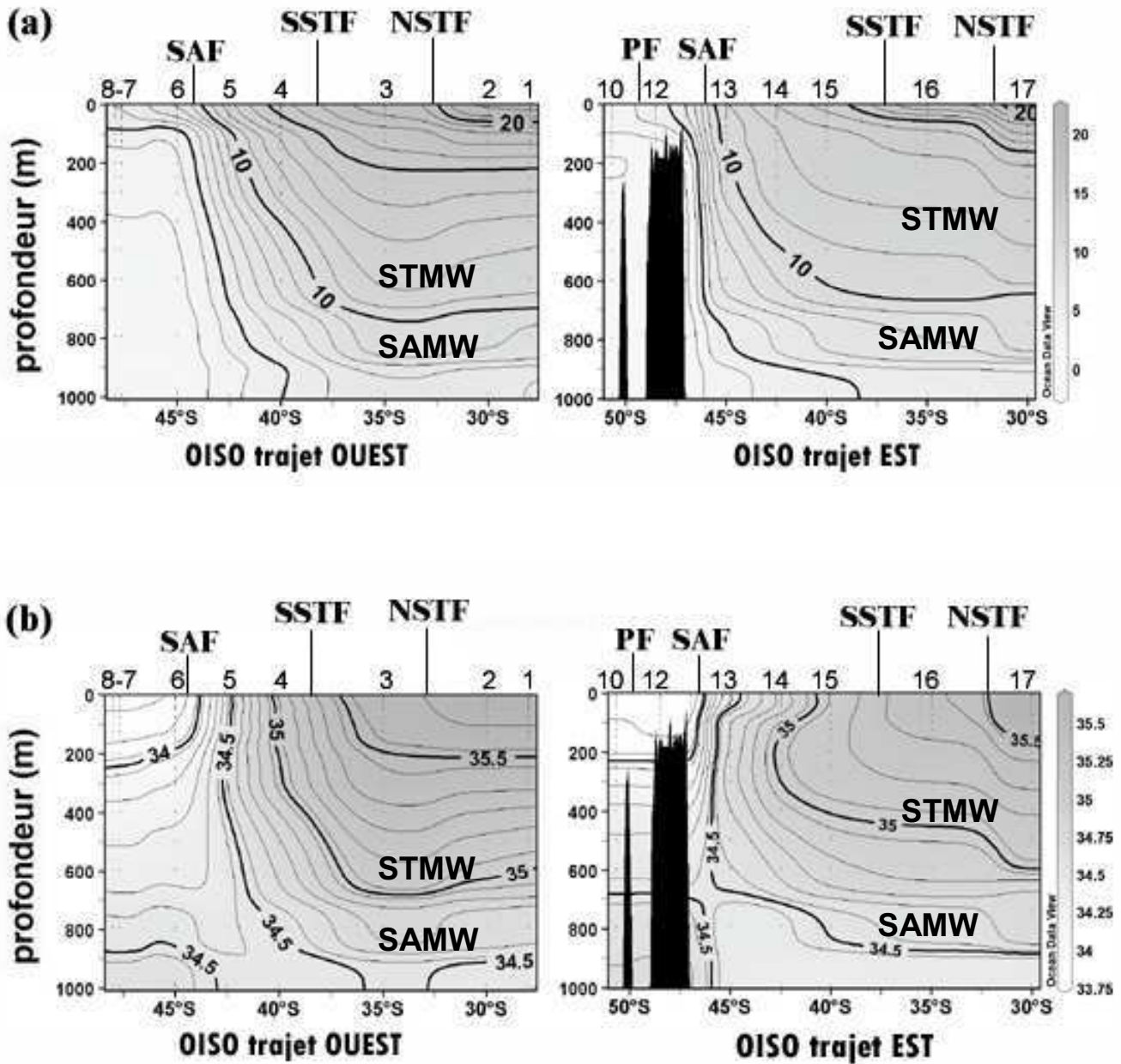


Figure 1.7 : Température potentielle en °C (a) et salinité (b) observées dans les 1000 premiers mètres de l'Océan Indien Sud Ouest le long du trajet ouest (50-60°E) et du trajet est (65-80°E) des campagnes OISO (stations 1 à 8 et 10 à 17, voir Figure 1.16). Les branches Nord et Sud du Front Subtropical (NSTF et SSTF), le Front des Aiguilles (AF), le Front Subantarctique (SAF) et le Front Polaire (PF) sont positionnés suivant les critères définis par Belkin et Gordon (1996).

L'Eau Antarctique Intermédiaire (AAIW), qui est l'eau modale la plus dense et la plus volumineuse, est caractérisée par un minimum en salinité associé à un maximum en oxygène qui s'approfondit vers le nord jusque vers 1000-1500m (Figure 1.8). Selon McCartney (1977), l'AAIW est une variété plus dense de SAMW puisqu'elle acquiert ses caractéristiques dans la Zone Subantarctique. La principale source d'AAIW se situe dans le Pacifique Sud Est (McCartney, 1977 ; Piola et Georgi, 1982 ; Sloyan et Rintoul, 2001). Entraînée vers l'est par la circulation circumpolaire, l'AAIW pénètre dans le bassin Atlantique puis dans le bassin Indien. Ses caractéristiques évoluent au cours du trajet : l'AAIW est plus froide dans l'Atlantique Sud que dans le Pacifique Sud Est et plus chaude et salée dans l'Indien que dans l'Atlantique. Des zones de transformation de l'AAIW ont été identifiées à l'est de l'Amérique du Sud et au sud de l'Afrique (Piola et Georgi, 1982 ; Sloyan et Rintoul, 2001).

### Eaux profondes

L'Océan Austral et l'Atlantique Nord sont deux régions importantes pour la ventilation des eaux profondes. L'Eau Profonde Nord Atlantique (NADW), caractérisée par un maximum en salinité, s'étend vers 3000m de profondeur dans tout le bassin Atlantique jusqu'à l'Océan Austral. A la frontière Atlantique-Indien, la signature de la NADW est clairement visible au nord du Front Polaire (52°S) où le maximum de salinité ( $>34,8$ ) est associé à un minimum en carbone inorganique dissous (DIC) ( $<2220 \mu\text{mol/kg}$ ), en nitrate ( $<30 \mu\text{mol/kg}$ ) et en silicate ( $<80 \mu\text{mol/kg}$ ) (Figure 1.8 et Figure 1.9). Une partie de la NADW pénètre dans le bassin Indien et se mélange avec les eaux environnantes plus chaudes et moins salées pour donner l'Eau Profonde Nord Indienne (NIDW) qui retourne vers le sud entre 1000 et 2000m de profondeur (Donohue et Toole, 2003 ; van Aken et al., 2004). La NIDW est caractérisée par un minimum en oxygène ( $<180 \mu\text{mol/kg}$ ) et un maximum en carbone inorganique dissous ( $2240-2250 \mu\text{mol/kg}$ ), en nitrate ( $>32 \mu\text{mol/kg}$ ) et en silicate ( $>80 \mu\text{mol/kg}$ ) (Figure 1.8 et Figure 1.9).

L'Eau Profonde Circumpolaire (CDW) résulte du mélange d'eaux profondes provenant des bassins Atlantique, Indien et Pacifique (Rintoul et al., 2001). La CDW est caractérisée par un maximum en DIC ( $2250-2270 \mu\text{mol/kg}$ ) attribué à l'influence des eaux profondes indiennes et pacifique (Figure 1.9a). Les concentrations en oxygène et en silicate, qui sont plus élevées que dans les eaux profondes Atlantique, Indienne et Pacifique, révèlent le mélange avec des eaux ventilées localement (Figure 1.8c et Figure 1.9c).

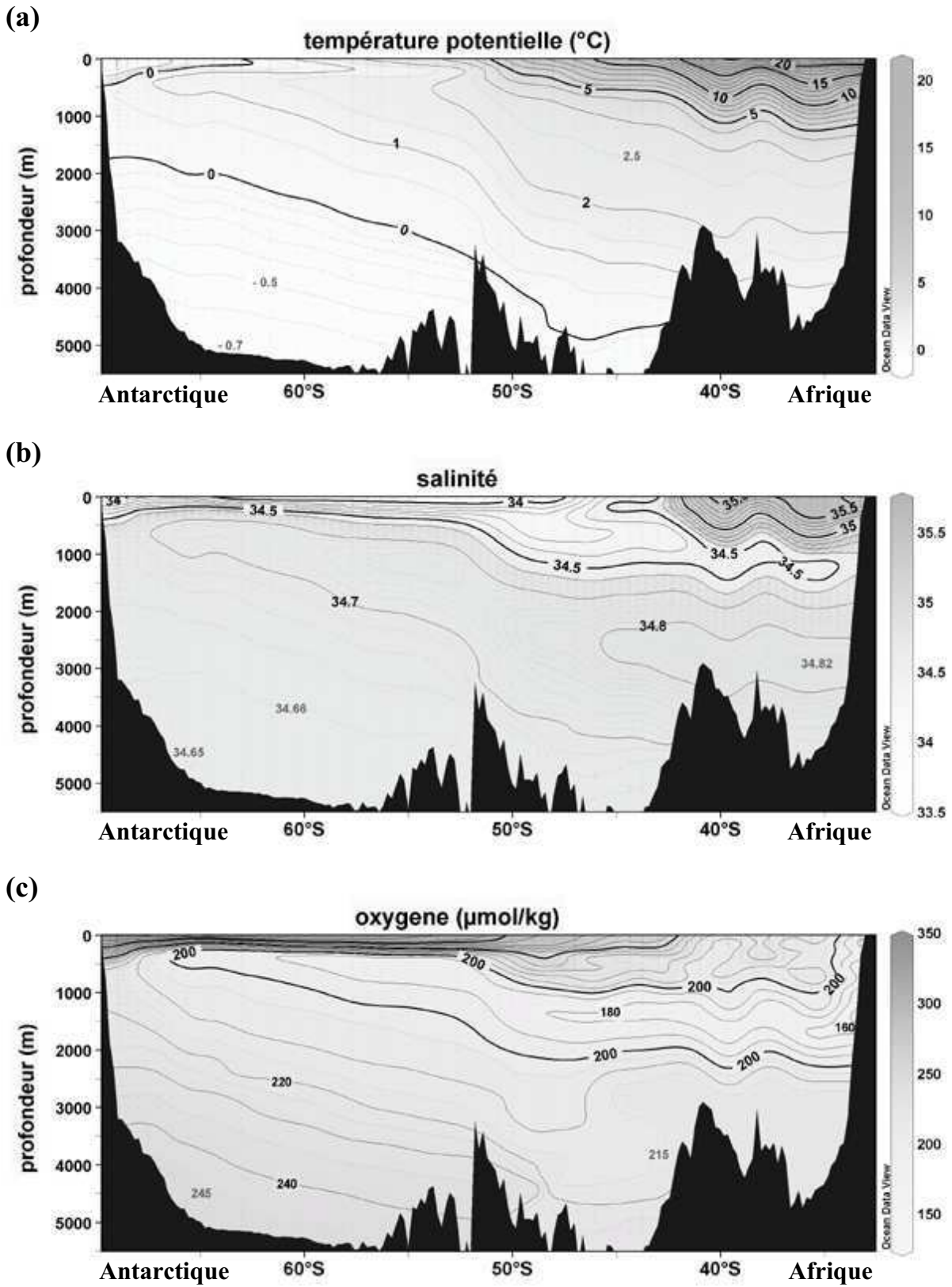
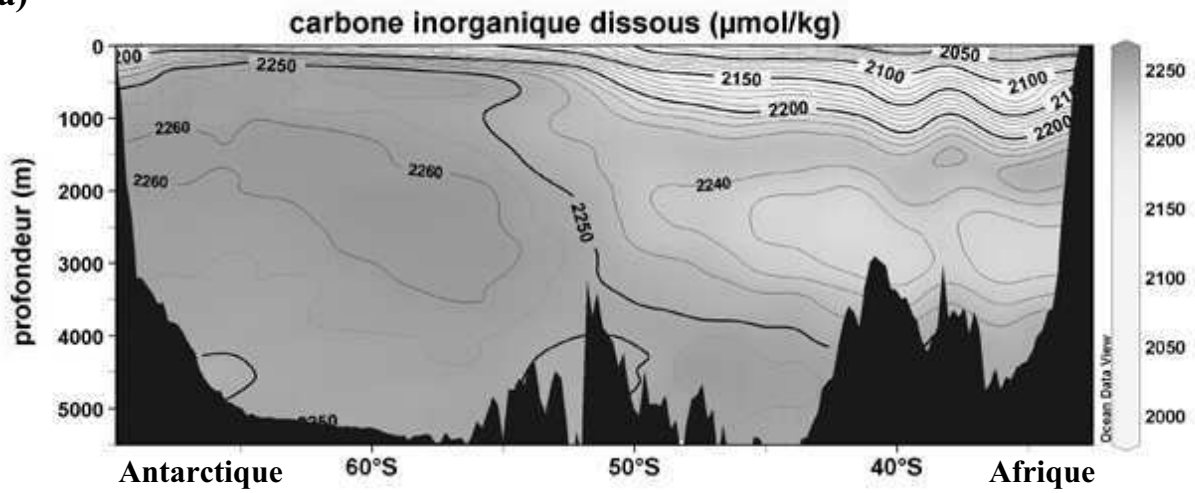
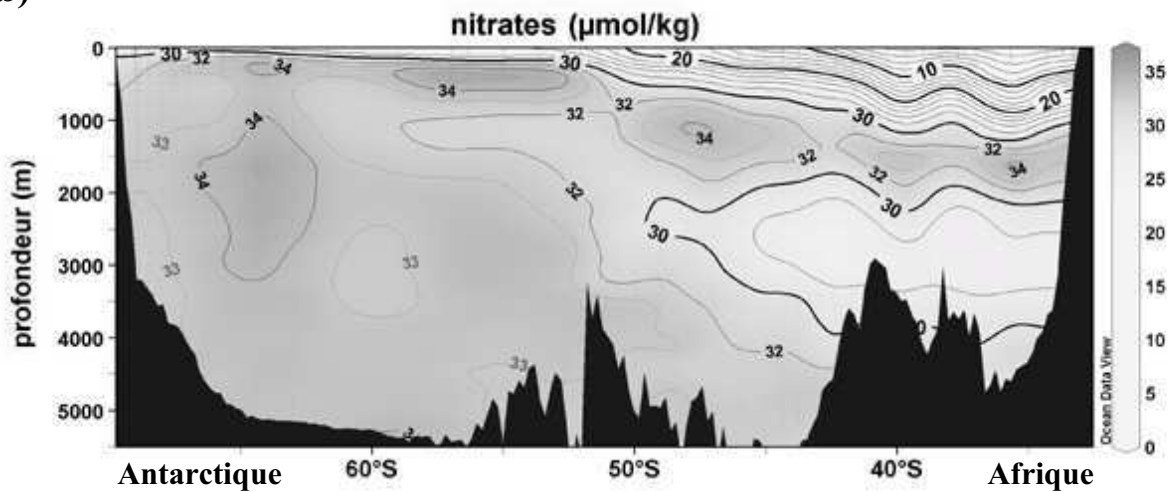


Figure 1.8 : Distribution de a) température potentielle, b) salinité et c) oxygène dans l'Océan Austral à la frontière Indien-Atlantique (30°E, données CIVA2, 1996).

(a)



(b)



(c)

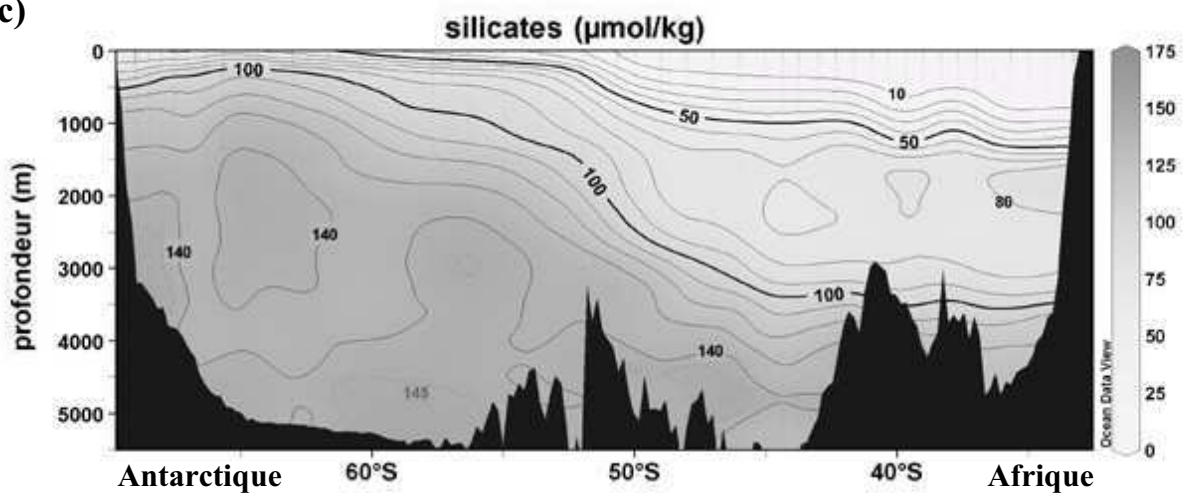


Figure 1.9 : Distribution de a) carbone inorganique dissous, b) nitrates et c) silicates dans l'Océan Austral à la frontière Indien-Atlantique (30°E, données CIVA2, 1996).

### Eau de fond

L'Eau Antarctique de Fond (AABW) est caractérisée par un minimum en température et en salinité associés à un maximum en oxygène et en silicate (Figure 1.8 et Figure 1.9). Il existe plusieurs sources d'eau de fond réparties autour du continent Antarctique. La Mer de Weddell et la Mer de Ross sont les plus connues (e.g. Gordon, 1971 ; Gill, 1973) mais d'autres sites ont été mis en évidence plus récemment, comme la Baie de Prydz dans le secteur Indien (Mantisi et al., 1991 ; Wong et al., 1998) ou la Terre Adélie au sud de l'Australie (Gordon et Tchernia 1972 ; Rintoul et Bullister, 1999). Les eaux de fond, qui sont les eaux les plus denses, sont entraînées vers le nord par la circulation thermohaline et alimente le fond des bassins Indien, Atlantique et Pacifique.

Les eaux de fond résultent du mélange entre la CDW et les eaux les plus froides que l'on trouve en surface pendant l'hiver (WW) ou au contact de la glace (ISW). Le processus de formation d'eau de fond peut être divisé en deux étapes. Dans un premier temps, la CDW qui remonte au niveau de l'upwelling Antarctique se mélange avec des eaux de surface plus froides pour former une masse d'eau intermédiaire plus dense, la CDW Modifiée. Parallèlement, les eaux de surface deviennent plus salées au cours de la formation de la glace de mer jusqu'à être suffisamment denses pour plonger le long de la pente continentale Antarctique où elles se mélangent avec la CDW Modifiée pour former une masse d'eau encore plus dense capable de plonger jusqu'au fond du bassin. Les eaux de fond formées localement s'écoulent le long de la pente continentale puis sont prises dans la circulation circumpolaire où elles se mélangent pour former l'Eau Antarctique de Fond (AABW).

## **3 - Caractéristiques biogéochimiques**

### **a) Production primaire et production exportée**

L'Océan Austral, qui a longtemps été pressenti comme une des régions les plus productives au monde, s'est avéré être en réalité la plus vaste région HNLC (High Nutrient Low Chlorophyll, Minas et Minas, 1992). En effet, bien que la disponibilité des éléments majeurs C, N, P et Si soit suffisante pour assurer le développement du phytoplancton, la concentration moyenne en chlorophylle de l'Océan Austral reste globalement faible ( $< 0,5 \text{ mg/m}^3$  selon Moore et Abott,



2000). Plusieurs raisons peuvent être évoquées pour expliquer la limitation de la production primaire dans les eaux antarctiques : si les macronutriments y sont rarement épuisés, la limitation par les micronutriments, le fer en particulier, est aujourd'hui largement reconnue (Martin et al., 1990a et 1990b ; de Baar et al., 1995 ; de Baar et al., 2005) ; les autres facteurs limitants sont la lumière, la température des eaux de surface, la stabilité de la colonne d'eau et la pression de broutage (e.g. Fiala et al., 1998 ; Moore et Abbott, 2000).

Certaines zones bien localisées de l'Océan Austral offrent toutefois un environnement favorable au développement du phytoplancton (e.g. Sullivan et al., 1993 ; Moore et Abbott ; Tyrell et al., 2005). Moore et Abbott (2000) identifient trois types de zones productives où la chlorophylle dépasse  $1 \text{ mg/m}^3$  : les eaux peu profondes (zones côtières et marginales), les eaux en bordure des glaces au printemps lors du retrait saisonnier de la glace de mer et les zones de l'océan ouvert associées à une activité tourbillonnaire importante généralement observée au niveau des fronts hydrologiques (Figure 1.10).

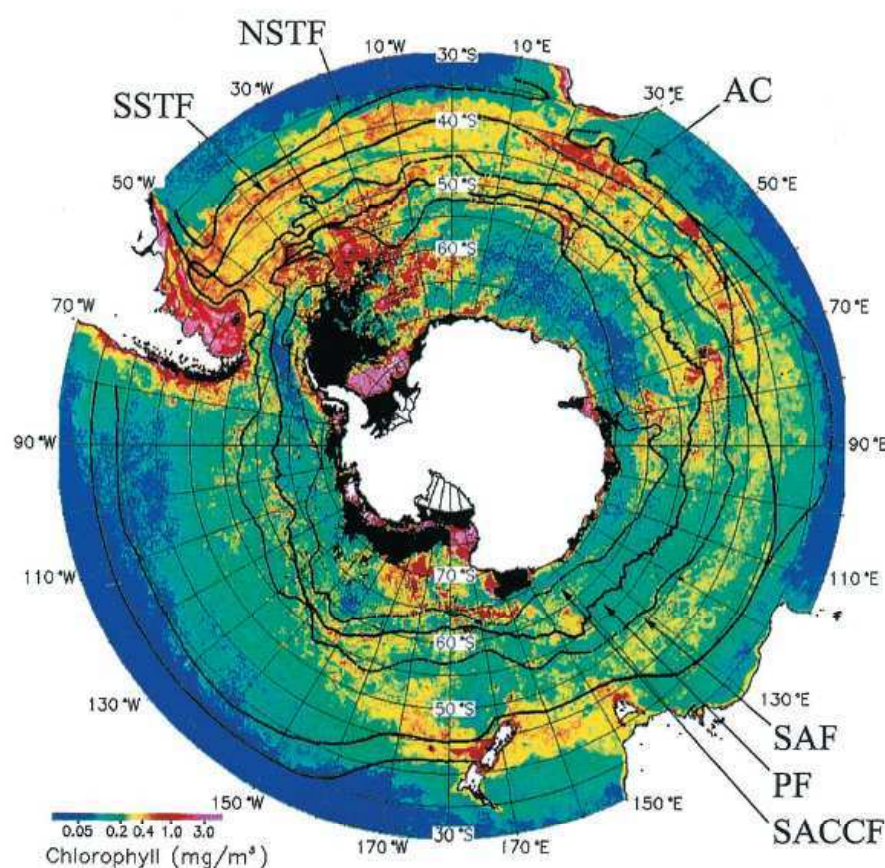


Figure 1.10 : Distribution de la chlorophylle au sud de  $30^{\circ}\text{S}$  pendant l'été austral 1997-1998 (image satellitale SeaWiFS) et position moyenne des fronts identifiés sur la Figure 1.5. D'après Moore et Abbott (2000).

Dans l'Océan Austral, la production primaire est essentiellement assurée par les diatomées qui profitent de l'abondance de sels nutritifs amenés en surface par la remontée d'eaux profondes. La part de production exportée en-dehors de la zone productive de surface dépend du régime de production des assemblages phytoplanctoniques (Figure 1.11). Dans l'Océan Austral on observe généralement une diminution du rapport  $F$  au cours de la saison de croissance du phytoplancton, ce qui traduit une évolution du régime de production vers le type régénéré (Goeyens et al., 1998). On notera que ce changement de régime productif n'est pas toujours associé à une modification de l'assemblage phytoplanctonique. Ainsi Semeneh et al. (1998) ont montré que dans la zone marginale des glaces de la Mer de Weddell l'assemblage phytoplanctonique, qui est dominé par les diatomées au début de la saison de croissance, évolue généralement vers une dominance des flagellées en raison d'un broutage sélectif important et de la réduction de la stabilité de la colonne d'eau. Toutefois, si la stabilité des eaux se maintient et que la pression de broutage reste faible, comme souvent dans l'océan ouvert, les diatomées peuvent rester l'espèce dominante.

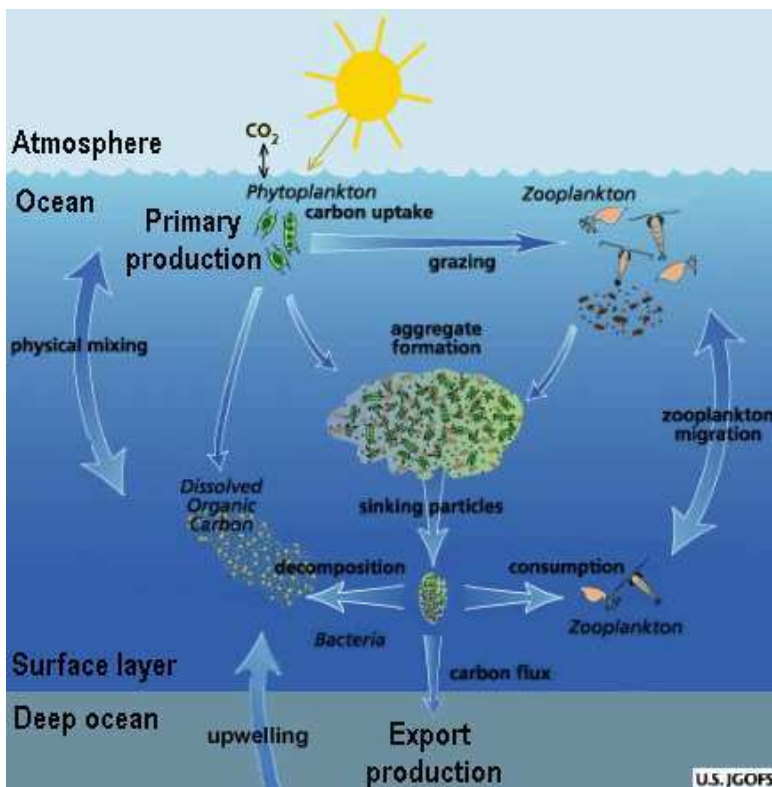


Figure 1.11 : Production primaire et production exportée dans l'océan. La production primaire est assurée par le phytoplancton qui utilise les sels nutritifs amenés en surface par la remontée d'eaux profondes (production nouvelle) ou les sels nutritifs recyclés par l'activité bactérienne dans la couche de surface (production régénérée). La matière organique qui n'est pas recyclée dans la couche de surface est exportée dans l'océan profond (production exportée). La part de production exportée en-dehors de la zone productive peut être assimilée au rapport  $F$  si celui-ci est moyenné sur une échelle de temps appropriée,  $F$  étant le rapport entre la production nouvelle et la production totale (nouvelle + régénérée).



**b) Distribution des sels nutritifs majeurs**

Il existe un lien étroit entre les producteurs primaires et l'abondance relative des sels nutritifs majeurs : en raison de la dominance des diatomées, les eaux oligotrophes présentent généralement une consommation prononcée en silicates qui entraîne un potentiel pour un excès relatif de nitrates alors que la succession diatomées-flagellés, souvent observée dans les zones fertiles, entraînerait plutôt un excès relatif de silicates (Goeyens et al., 1998). L'excès relatif de nitrates est maximum dans la Zone Subantarctique puis décroît du Front Polaire vers les hautes latitudes. La variation spatiale des abondances relatives de silicates et de nitrates est une caractéristique qui peut se révéler particulièrement intéressante pour suivre le transport des masses d'eau formées dans l'Océan Austral. Sarmiento et al. (2004) ont proposé l'utilisation d'un nouveau traceur conservatif noté  $Si^*$  et définit comme la différence entre les concentrations de silicates et de nitrates (Figure 1.12). Les valeurs de surface de  $Si^*$  sont minimales aux moyennes latitudes où l'excès relatif de nitrates est maximum (Figure 1.13). Ce critère peut être utilisé pour suivre l'Eaux de Mode Subantarctique (SAMW) formée aux moyennes latitudes (Figure 1.13).

La remontée d'eaux profondes aux hautes latitudes et la subduction des eaux de mode aux moyennes latitudes sont un maillon essentiel dans le cycle des éléments. Les sels nutritifs ramenés en surface dans l'Océan Austral sont en partie utilisés par les organismes autotrophes (production nouvelle, environ 1 Gt de carbone par an selon Pollard et al., 2006). La matière fonctionnelle et structurale formée en surface va éventuellement transiter par les différents niveaux de la chaîne alimentaire avant d'être reminéralisée par l'activité microbienne dans la couche productive (régénération) ou dans l'océan profond. Les sels nutritifs qui ne sont pas consommés dans l'Océan Austral, sont transportés vers le nord par la SAMW et alimentent ainsi la production primaire aux basses latitudes (Sarmiento et al., 2004). De ce fait l'Océan Austral exerce un contrôle important sur la productivité océanique globale. Les expériences numériques réalisées par Marinov et al. (2006) montrent en effet que si les sels nutritifs étaient entièrement épuisés dans la Zone Subantarctique, la production exportée pourrait diminuer de 75% au nord de 30°S.

Nous avons vu que la distribution des sels nutritifs résulte d'un équilibre entre les mécanismes biologiques et dynamiques. En surface la concentration de sels nutritifs dépend fortement de

l'activité photosynthétique et des mélanges convectifs. Sous 300m de profondeur, en revanche, Pollard et al. (2006) remarquent que l'efficacité du mélange isopycnal assure une bonne homogénéisation des eaux, ce qui a pour effet de masquer le processus de reminéralisation de la matière organique. Le cycle du carbone dans l'océan présente une particularité par rapport au cycle des sels nutritifs puisque la concentration de carbone inorganique dissous en surface est également étroitement dépendante des échanges de  $\text{CO}_2$  avec l'atmosphère.

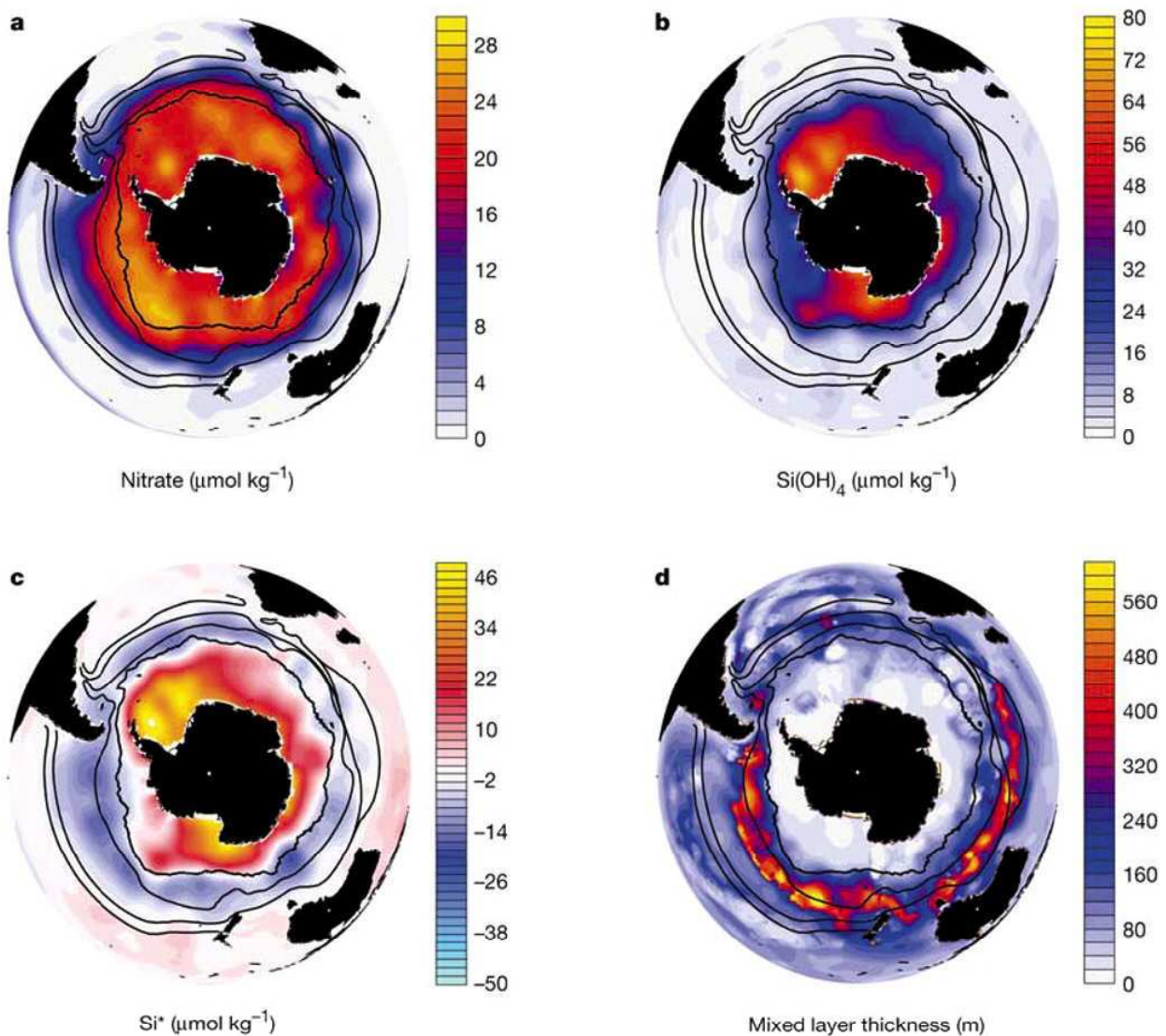


Figure 1.12 : Cartes représentant la moyenne annuelle a) des nitrates, b) des silicates et c) du traceur conservatif  $\text{Si}^*$  ( $= \text{Si(OH)}_4 - \text{NO}_3$ ) ; d) profondeur de la couche de mélange hivernale moyenne de juillet à septembre. Les lignes indiquent la position moyenne du Front Subtropical (Nord et Sud), du Front Subantarctique et du Front Polaire. D'après Sarmiento et al. (2004).

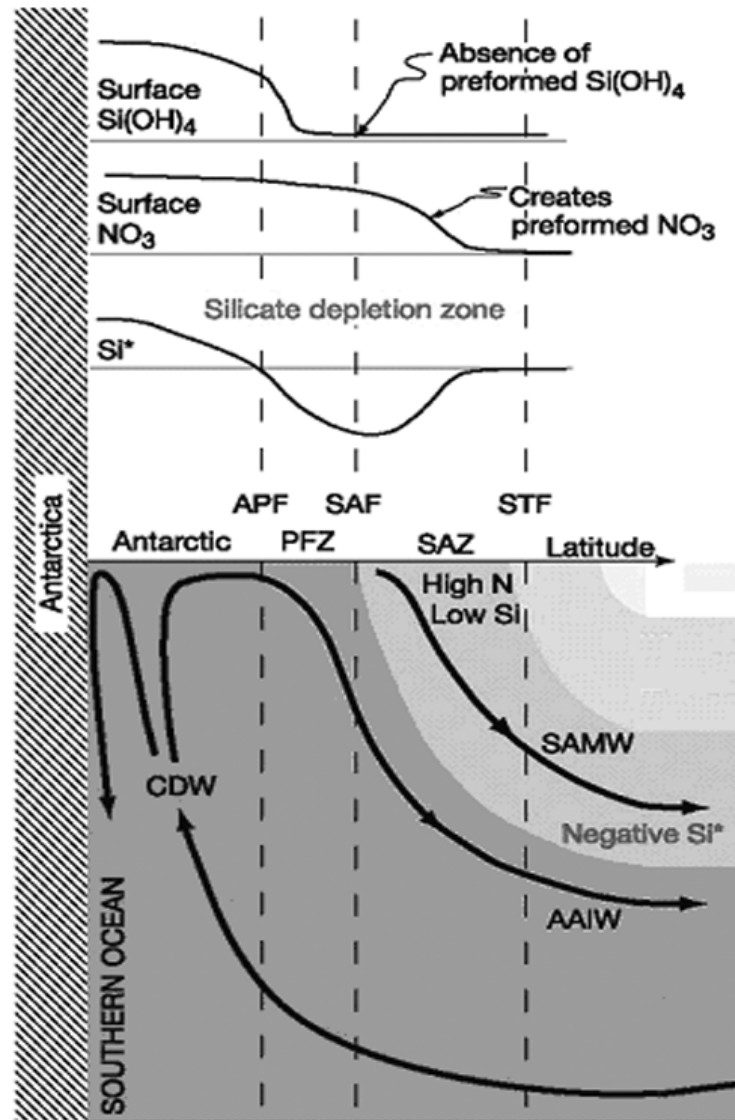


Figure 1.13 : Evolution du traceur conservatif  $\text{Si}^*$  ( $= \text{Si(OH)}_4 - \text{NO}_3$ ) dans les eaux de surface de l'Océan Austral (haut) et relation avec la dynamique régionale (bas). La remontée d'Eau Profonde Circumpolaire (CDW) amène des sels nutritifs dans les eaux de surface antarctiques qui se déplacent vers le nord. Les silicates sont rapidement épuisés dans la zone du Front Polaire (PFZ), alors que les nitrates sont encore abondants jusque dans la Zone Subantarctique (SAZ). Les valeurs de surface de  $\text{Si}^*$ , positives aux hautes latitudes, deviennent ainsi négatives au nord du Front Polaire (APF). Le minimum de  $\text{Si}^*$  est obtenu au niveau du Front Subantarctique (SAF), où se forme l'Eau de Mode Subantarctique (SAMW). D'après Sarmiento et al. (2004).

### c) Les échanges air-mer de CO<sub>2</sub>

L'échange de CO<sub>2</sub> entre l'océan et l'atmosphère dépend de la différence des pressions partielles de CO<sub>2</sub> dans l'eau et dans l'air ( $\Delta p\text{CO}_2$ ). Le sens du flux air-mer est donné par le signe de  $\Delta p\text{CO}_2$  qui est par définition positif quand la  $p\text{CO}_2$  océanique est supérieure à la  $p\text{CO}_2$  atmosphérique (flux vers l'atmosphère), et négatif quand la  $p\text{CO}_2$  océanique est inférieure (flux vers l'océan). L'intensité du flux (F) dépend de la valeur absolue de  $\Delta p\text{CO}_2$  pondérée par un facteur k ( $F = k \cdot \Delta p\text{CO}_2$ ). La valeur de k est liée aux conditions atmosphériques et océaniques, comme les vents qui intensifient les échanges, la présence de glace ou de surfactants qui les freinent et la solubilité du CO<sub>2</sub> dans l'eau de mer qui est principalement contrôlée par la température (le CO<sub>2</sub> se dissout mieux dans les eaux froides) et dans une moindre mesure par la salinité.

L'analyse des mesures atmosphériques et océaniques ainsi que les modèles numériques montrent que l'océan absorbe environ 2 Gt de carbone par an (e.g. Battle et al., 2000 ; Orr et al. 2001 ; McNeil et al., 2003). Ce flux net de CO<sub>2</sub> vers l'océan est le résultat d'une disparité entre les régions océaniques qui absorbent du CO<sub>2</sub> (puits) et celles qui rejettent du CO<sub>2</sub> (source). Différentes méthodes de calcul indiquent que l'Océan Austral agit globalement comme une région puits (e.g. Takahashi et al. , 2002 ; Roy et al., 2003 ; Gurney et al., 2004). Les estimations basées sur les mesures océaniques obtenues depuis une trentaine d'années par des équipes internationales ont été récemment révisées (Figure 1.14). Le résultat de cette synthèse montre que les flux annuels de CO<sub>2</sub> sont proches de l'équilibre aux hautes latitudes sud où des eaux profondes riches en carbone remontent en surface (puits de CO<sub>2</sub> de 0,3 GtC/an au sud de 50°S) alors que la zone frontale polaire, lieu de formation des eaux de mode, est une importante région d'absorption du CO<sub>2</sub> atmosphérique (entre 0,5 et 1 GtC/an selon Metzl et al., 1999).

A l'échelle interannuelle, les observations révèlent d'importantes variations de l'intensité du puits de CO<sub>2</sub> dans l'Océan Austral en relation avec des événements climatiques de grande ampleur tel l'ENSO (Jabaud-Jan et al., 2004) ou régionaux comme les apports épisodiques de poussières (Brévière et al., 2006). Ces observations nous renseignent sur ce que sera le rôle de l'Océan Austral dans un environnement qui pourrait devenir plus chaud et plus aride.

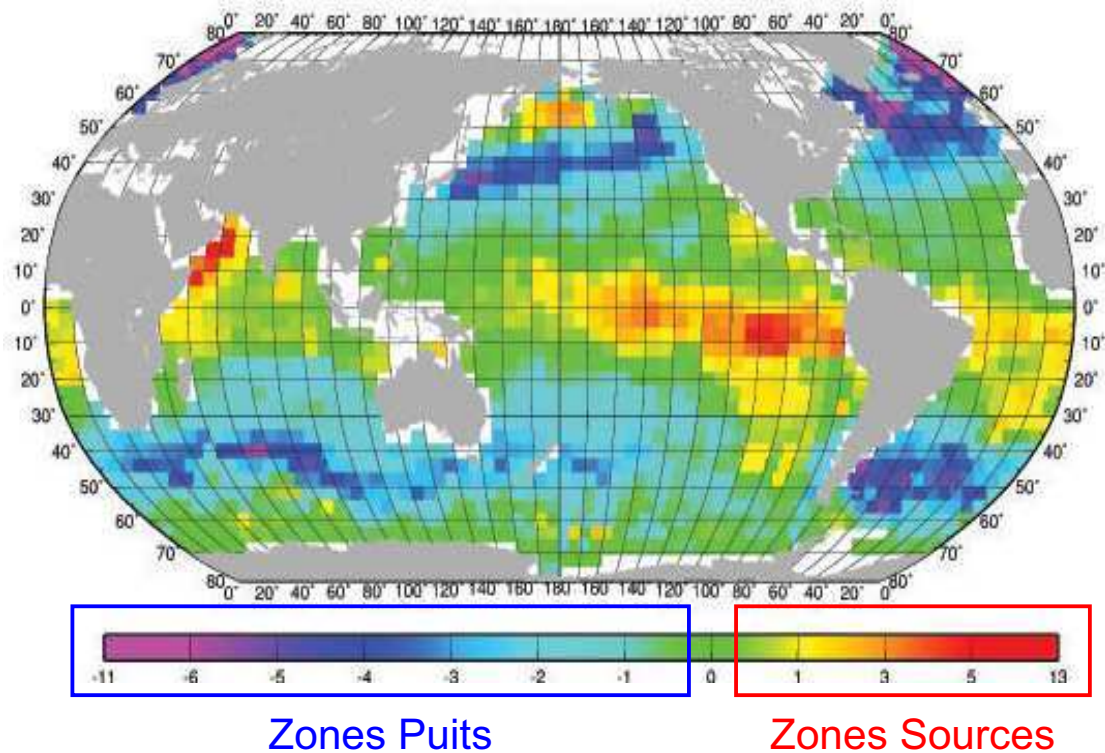


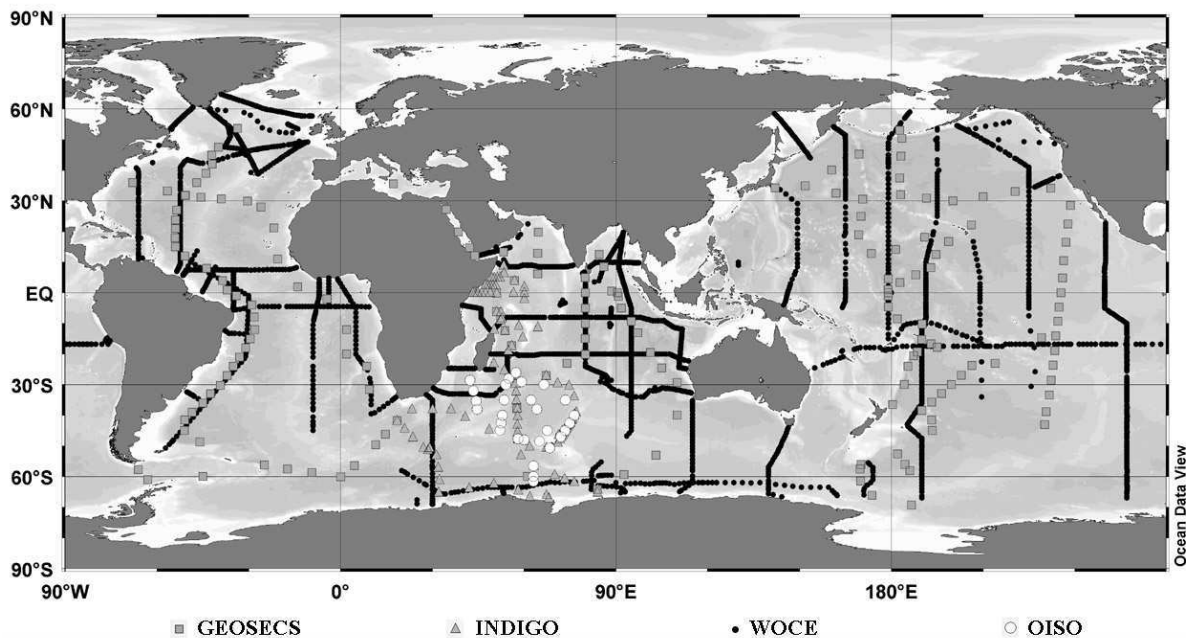
Figure 1.14 : Carte des flux annuels de  $\text{CO}_2$  à l'interface air-mer ( $\text{mol CO}_2/\text{m}^2/\text{an}$ ) établie par Takahashi et al. (carte révisée, <http://www.ldeo.columbia.edu/res/pi/CO2/>). Les régions de formation d'eau constituent une zone puits pour le  $\text{CO}_2$  atmosphérique (en bleu et violet), tandis que les régions de remontée d'eaux profondes riches en carbone constituent généralement une source de  $\text{CO}_2$  pour l'atmosphère (en jaune et rouge). Le transport de carbone des zones puits vers les zones sources est assuré par la dynamique océanique : le  $\text{CO}_2$  dissous en surface pénètre dans l'océan au niveau des zones de formation d'eau, puis est entraîné par la dynamique régionale avant de remonter au contact de l'atmosphère dans les zones d'upwelling. L'entraînement dynamique de carbone vers l'océan profond, appelé pompe physique de  $\text{CO}_2$ , est renforcé par la pompe biologique : une partie du  $\text{CO}_2$  utilisé par les organismes autotrophes présents dans la couche de surface est exportée en profondeur sous forme de matière organique ou de particules calcaires.

L'ensemble des résultats obtenus jusque là ouvrent de nouvelles questions concernant le rôle de l'Océan Austral vis-à-vis du  $\text{CO}_2$ , à commencer par l'évolution décennale des flux de  $\text{CO}_2$ . L'accroissement de la pression partielle de  $\text{CO}_2$  dans l'atmosphère depuis plus de deux siècles a conduit à une augmentation du flux net de  $\text{CO}_2$  dans l'océan (Sabine et al., 2004) qui se traduit par une augmentation de la  $p\text{CO}_2$  océanique (accumulation de carbone anthropique). Si la  $p\text{CO}_2$  augmente moins vite dans l'océan que dans l'atmosphère, le puits de  $\text{CO}_2$  augmente. Dans le cas contraire le puits de  $\text{CO}_2$  diminue jusqu'à éventuellement devenir source. Dans ce contexte il est important de quantifier non seulement l'impact du réchauffement global qui peut soit augmenter ou diminuer la  $p\text{CO}_2$  océanique, mais aussi l'accumulation de carbone anthropique qui est l'objet de cette thèse.

## **B - DONNEES RECENTES ET HISTORIQUES**

### **1 - Présentation des campagnes**

Notre étude est basée sur des données récoltées depuis la fin des années 1970 dans le cadre des programmes GEOSECS, INDIGO, WOCE et OISO (Figure 1.15). Si l'Océan Austral est longtemps resté la zone océanique la moins bien couverte par les réseaux d'observation du fait de son éloignement et des mauvaises conditions météorologiques, on constate que ce n'est plus la cas aujourd'hui. On remarque que les premières campagnes en mer étaient plus souvent réalisées pendant la période estivale, mais les campagnes hivernales se sont peu à peu multipliées avec la modernisation des moyens techniques (navigation moderne assistée de l'observation satellitale et matériel océanographique adapté). Ainsi, les campagnes historiques GEOSECS et INDIGO ont toutes été réalisées de novembre à avril (été austral), alors que les campagnes récentes WOCE et OISO ont pu être réalisées aux deux saisons (Tableau 1).



*Figure 1.15 : Répartition des stations hydrologiques visitées lors des campagnes GEOSECS (1972-1978), INDIGO (1985-1987), WOCE (1991-2000) et OISO (1998-2000). Sont représentées uniquement les stations où le carbone inorganique dissous et l'alcalinité ont été mesurés.*

Tableau 1 : Date des campagnes GEOSECS, INDIGO, WOCE et OISO effectuées au sud de 20°S dans le secteur Ouest Indien (20-80°E).

Programme	Campagne	Année	Dates
<b>GEOSECS</b>	GEOSECS Indien	1978	30 janvier - 21 avril
<b>INDIGO</b>	INDIGO 1	1985	24 février - 26 mars
	INDIGO 3	1987	14 janvier - 20 février
<b>WOCE</b>	I06S (CIVA 1)	1993	05 février - 10 mars
	I03	1995	26 avril - 01 juin
	TRNS1	1995	11-14 juin
	I04	1995	15-19 juin
	I05W	1995	22 juin - 02 juillet
	TRNS2	1995	02-04 juillet
	I7C	1995	04-10 juillet
	I6 (CIVA 2)	1996	21 février - 22 mars
	S4I	1996	03 mai - 04 juillet
<b>OISO</b>	OISO 1	1998	21 janvier - 16 février
	OISO 2	1998	19 août - 07 septembre
	OISO 3	1998	04- 27 décembre
	OISO 4	2000	15 janvier - 07 février
	OISO 5	2000	21 juillet - 14 août
	OISO 6	2001	04-24 janvier
	OISO 8	2002	06-30 janvier
	OISO 9	2002	22 août - 18 septembre
	OISO 11	2004	08 janvier - 08 février
	OISO 12	2005	14 janvier - 19 février



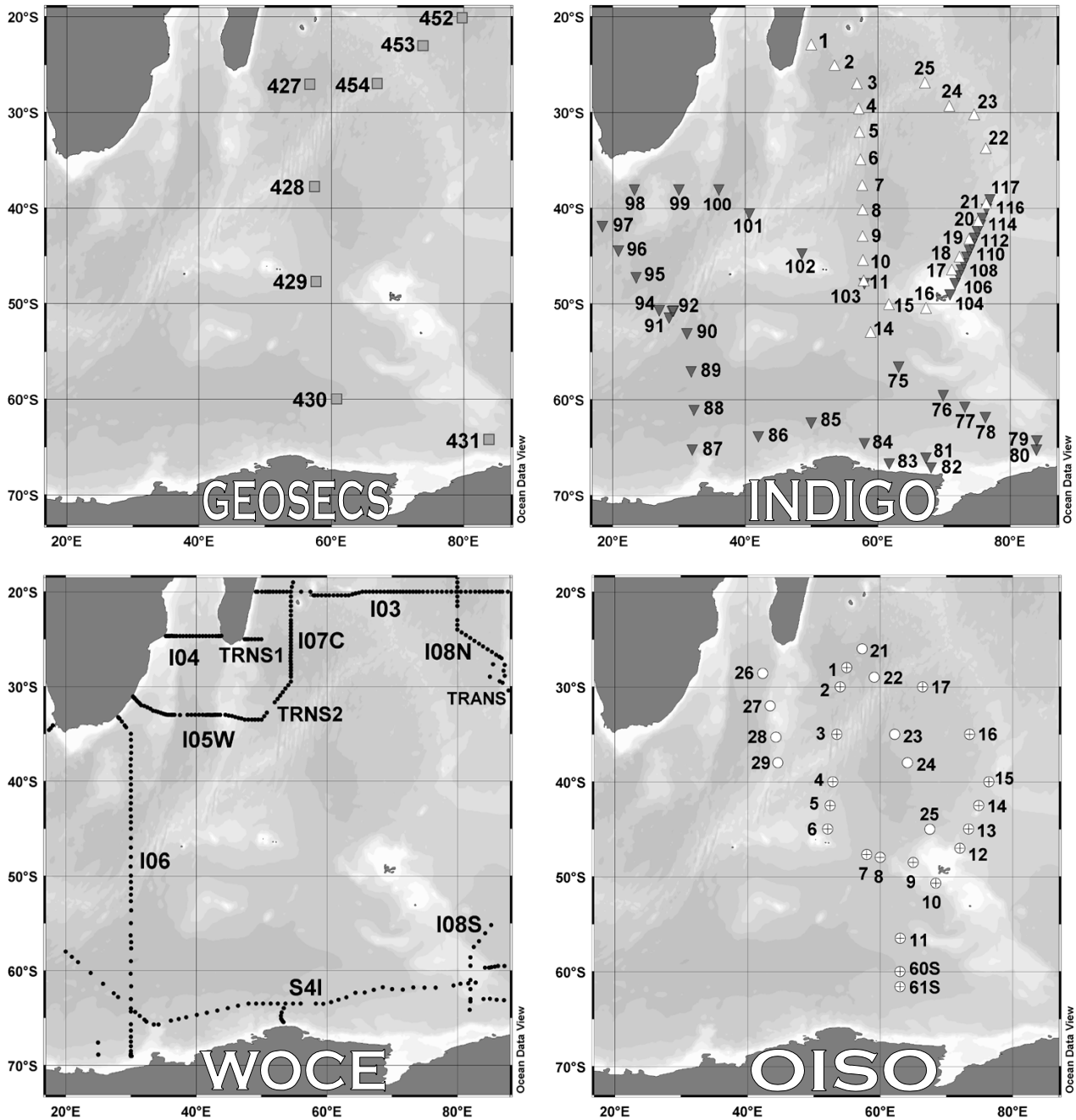


Figure 1.16 : Position des stations occupées pendant les campagnes GEOSECS, INDIGO, WOCE et OISO réalisées au sud de 20°S dans le secteur Ouest Indien (seules sont indiquées les stations où le carbone inorganique dissous et l'alcalinité ont été mesurés). Chaque station est identifiée par un numéro, à l'exception des campagnes WOCE pour lesquelles le nom de la section est utilisé. Les stations OISO marquées d'une croix sont situées sur le trajet OISO de référence (OISO 'classique').



### GEOSECS

Le programme GEOSECS (Geochemical Ocean Sections Study), mis en place dans les années 70 pendant la Décennie Internationale d'Exploration de l'Océan (IDOE), est le premier programme international associant des mesures de carbone inorganique dissous et d'alcalinité dans les trois grands bassins (Figure 1.15). Le programme GEOSECS a permis d'obtenir une première vision globale de la distribution des traceurs biogéochimiques dans l'océan en relation avec la circulation à grande échelle, répondant ainsi à ses objectifs. Dans l'Océan Indien, 51 stations ont été visitées entre décembre 1977 et avril 1978, dont huit sont situées dans notre zone d'étude (Figure 1.16).

### INDIGO

Le programme français INDIGO (Indien Géochimie dans l'Océan), mis en place au milieu des années 80, a pour objectif l'étude de la pénétration et du transport de CO<sub>2</sub> en relation avec la circulation générale dans l'Océan Indien Ouest. Trois campagnes ont été réalisées entre 1985 et 1987, dont deux au sud de 20°S (Figure 1.16). La campagne INDIGO 1, réalisée pendant l'été austral 1985, rallie La Réunion aux Iles Subantarctiques Françaises (Crozet, Kerguelen et Amsterdam), couvrant ainsi toute la zone frontale (stations 1 à 25). Les stations 3, 7, 11 et 25 sont des réoccupations des stations GEOSCECS 427, 428, 429 et 454. La campagne INDIGO 3, réalisée deux ans plus tard, couvre également la zone frontale polaire entre Kerguelen et Amsterdam (stations 104 à 117) mais aussi au sud de l'Afrique, ainsi que la zone antarctique à la frontière Atlantique-Indien (vers 30°E) et le long de la côte antarctique jusqu'à la Baie de Prydz (70-80°E).

### WOCE

Le programme international WOCE (World Ocean Circulation Experiment) a été réalisé dans l'Atlantique, l'Indien et le Pacifique entre 1991 et 2000. L'essentiel des campagnes de l'Indien ayant cependant eu lieu autour de 1995, les données WOCE permettent d'obtenir une vision quasi-synoptique de l'océan. La stratégie d'échantillonnage est différente de celle adoptée pour GEOSECS, puisque le programme WOCE a pour objectif une connaissance plus approfondie de la dynamique des masses d'eau, ce qui nécessite des stations très rapprochées (~1/2 degré) regroupées dans les zones les plus intéressantes du point de vue dynamique (upwelling, courants

de bord ouest, gyres subtropicaux et subpolaires). Dans l'Océan Indien Sud-Ouest, plusieurs campagnes ont été effectuées autour de Madagascar dans la région du Courant des Aiguilles (Figure 1.16) : trois sections zonales à 20°S (I03), 25°S (I04 + TRNS1) et 33°S (I05W) et une section méridienne le long de 55°E (I07C) qui rejoint la section zonale I5W par l'intermédiaire de TRNS2. La section zonale à 20°E (I03) traverse tout le gyre subtropical jusqu'à la cote ouest australienne. L'Océan Austral est de manière générale moins bien couvert (Figure 1.15). Dans le secteur Indien Ouest, deux sections ont été réalisées : une section zonale vers 60-65°S (S4I) effectuée en mai/juin 1996 et une section méridienne au niveau de la frontière Indien-Atlantique à 30°E (I6) visitée une première fois en février/mars 1993 lors de la campagne CIVA 1 entre 69°S et 44°S et une deuxième fois en février/mars 1996 lors de la campagne CIVA 2 entre 33°S et 69°S.

### OISO

Le programme français OISO (Océan Indien Service d'Observation), Service d'Observation de l'Institut National des Sciences de l'Univers (INSU) en place depuis 1998, a pour objectif l'étude de la variabilité saisonnière, interannuelle et décennale du cycle du carbone dans l'Océan Indien Sud-Ouest. Deux campagnes par an étaient initialement prévues en été austral (janvier/février) et en hiver austral (juillet/août), mais certaines ont dû être annulées ou révisées en fonction de contraintes logistiques et pluridisciplinaires. Ainsi, les campagnes d'hiver 1999, 2001, 2003, 2004 et 2005 ont été annulées et la campagne d'été 2003 a été réalisée dans le secteur Indien Est entre la Tasmanie et la Terre Adélie. Dans notre zone d'étude dix campagnes ont déjà été effectuées, dont sept en été et trois en hiver (Tableau 1). En plus des mesures ponctuelles indiquées sur la Figure 1.16, des données de surface (5 m) sont acquises en continu tout le long du trajet. Le trajet 'classique' des campagnes OISO qui rallie La Réunion à Crozet, Kerguelen et Amsterdam a permis une réoccupation régulière de stations historiques GEOSECS et INDIGO (Tableau 2). Lors des campagnes d'été 2004 (OISO 11) et 2005 (OISO 12), le trajet a été modifié de manière à s'adapter aux contraintes pluridisciplinaires, ce qui nous a permis d'effectuer des mesures supplémentaires sur le trajet direct Kerguelen-La Réunion et au sud du canal du Mozambique.

Tableau 2 : Trajets et stations des campagnes OISO réalisées dans le secteur Indien Sud-Ouest avec la chronologie des réoccupations de stations GEOSECS, INDIGO et WOCE.

Trajets et stations des campagnes OISO de l'Océan Indien Sud-Ouest	Réoccupations			Campagnes OISO											
	GEOSECS	INDIGO	WOCE	1	2	3	4	5	6	8	9	11	12		
	1978	1985 et 1987	1995	1998	2000	2002	2005								
<b>La Réunion - Crozet</b>		<b>S</b>		<b>S</b>	<b>S</b>	<b>S</b>	<b>S</b>	<b>S</b>	<b>S</b>	<b>S</b>	<b>S</b>		<b>S</b>		
station 1	427	3	I07C	X		X	X	X							
station 2		4	TRNS2	X		X	X	X							
station 3		(5-6)	(TRNS2)	X	X	X	X	X							
station 4	(428)	(7-8)		X	X	X	X	X						X <sub>f</sub>	
station 5		(8-9)		X	X	X	X			X				X	
station 6		(10) 102		X	X	X	X		X	X		X	X		
<b>Crozet - Kerguelen</b>		<b>S</b>	<b>S</b>	<b>S</b>	<b>S</b>	<b>S</b>	<b>S</b>	<b>S</b>	<b>S</b>	<b>S</b>	<b>S</b>	<b>S</b>	<b>S</b>	<b>S</b>	
station 7	429	(11) (103)		X	X	X	X	X	X	X		X	X		
station 8	(429)	(11) (103)		X	X	X	X			X			X		
station 9		(15-16)		X	X	X	X	X	X	X			X		
<b>Kerguelen - Sud</b>		<b>S</b>		<b>S</b>	<b>S</b>	<b>S</b>	<b>S</b>	<b>S</b>	<b>S</b>	<b>S</b>	<b>S</b>	<b>S</b>	<b>S</b>	<b>S</b>	
station 10 (KERFIX)		16		X <sub>f</sub>	X <sub>f</sub>	X <sub>f</sub>	X <sub>f</sub>	X <sub>f</sub>	X <sub>f</sub>	X <sub>f</sub>	X <sub>f</sub>	X <sub>f</sub>	X <sub>f</sub>	X <sub>f</sub>	
station 11		75		X <sub>f</sub>		X <sub>f</sub>	X <sub>f</sub>	X <sub>f</sub>	X <sub>f</sub>	X <sub>f</sub>		X <sub>f</sub>	X <sub>f</sub>		
station 60S	430	(75)	(S4I)	X			X					X			
station 61S	(430)		S4I	X			X								
<b>Kerguelen - Amsterdam</b>		<b>S</b>	<b>S</b>	<b>S</b>	<b>S</b>	<b>S</b>	<b>S</b>	<b>S</b>	<b>S</b>	<b>S</b>	<b>S</b>				
station 12		17 107		X	X	X	X		X	X					
station 13		18 110		X	X	X	X	X	X	X					
station 14		19-20 113		X	X	X	X		X	X					
station 15		21 116		X	X	X	X	X	X	X					
<b>Amsterdam - La Réunion</b>		<b>S</b>		<b>S</b>	<b>S</b>	<b>S</b>	<b>S</b>	<b>S</b>	<b>S</b>	<b>S</b>	<b>S</b>	<b>S</b>			
station 16		22		X	X	X	X	X	X	X					
station 17	(454)	24 (25)			X <sub>f</sub>	X <sub>f</sub>	X <sub>f</sub>	X <sub>f</sub>	X <sub>f</sub>	X <sub>f</sub>					
<b>La Réunion - Kerguelen</b>		<b>S</b>											<b>S</b>	<b>S</b>	
station 21	427	3											X		
station 22	(427)	4											X <sub>f</sub>	X	
station 23													X	X	
station 24													X	X	
station 25													X	X	
<b>Mayotte - Crozet</b>		<b>S</b>											<b>S</b>		
station 26			I04-I05W										X		
station 27			I05W										X		
station 28		(100)	I05W										X		
station 29		101											X		

Les X indiquent les stations visitées lors de chaque campagne OISO (X<sub>f</sub> pour les stations échantillonnées jusqu'au fond) et les S indiquent les mesures de surface en continu réalisées le long des différents trajets pendant les campagnes OISO et INDIGO. Les stations indiquées entre parenthèse sont un peu plus éloignées des stations OISO, mais sont néanmoins comparables.

Les données récoltées en 1998 (OISO 1 à 3) sont un complément indispensable à la base de données internationale, puisqu'elles couvrent la zone océanique qui n'avait pas été visitée lors des campagnes WOCE (Figure 1.16). De plus, alors que les données WOCE ont permis d'obtenir une image instantanée de l'océan, les données OISO nous renseignent sur la variabilité temporelle du système à l'échelle saisonnière et interannuelle, ainsi qu'à l'échelle de plusieurs décennies lorsque l'on ajoute les données historiques GEOSECS et INDIGO. Le Tableau 2 donne la chronologie des stations visitées régulièrement depuis 1978. Ce sont ces stations qui vont nous permettre d'étudier l'évolution décennale des propriétés physico-chimiques des eaux dans le secteur Ouest Indien de l'Océan Austral.

## **2 - Protocoles d'échantillonnage et techniques de mesure**

Dans cette étude, nous avons utilisé des mesures discrètes de température (T), salinité (S), oxygène (O<sub>2</sub>), carbone inorganique dissous (DIC), alcalinité (TA), phosphates (P), nitrates+ nitrites (N), silicates (Si), et CFCs (données bouteilles). Ces mesures effectuées en station sont complétées par des profils verticaux continus de T, S, O<sub>2</sub> et fluorescence enregistrés par une sonde CTD (Conductivity-Temperature-Depth) également équipée d'un capteur d'oxygène et d'un fluorimètre, ainsi que par des mesures continues de surface (5m) de T, S, DIC, TA, chlorophylle-a et pression partielle de CO<sub>2</sub> effectuées au cours des campagnes OISO. Les protocoles d'échantillonnage et techniques de mesures utilisés pendant les campagnes présentées dans la section précédente ne sont pas décrits en détail en raison du trop grand nombre d'informations, mais les références des méthodes sont données. Pour plus de détails on pourra se reporter aux rapports de campagne en mer GEOSCECS Indian Expedition (Weiss et al., 1983), INDIGO 1 (Poisson et al., 1985), INDIGO 3 (Poisson et al., 1987) et WOCE (WOCE Data Products Committee, 2002). Les données OISO ont été publiées par Jabaud-Jan et al. (2004) et Metzl et al. (2005).

### **GEOSECS**

Le programme GEOSECS a permis d'acquérir le premier jeu de données global de T, S, O<sub>2</sub>, DIC, TA et sels nutritifs (P, N et Si). La campagne GEOSECS Indian Ocean Expedition (1977-1978), qui compose la dernière partie du programme GEOSECS, a été entièrement réalisée à bord du Navire Océanographique américain Melville (même équipe, même matériel). Les protocoles d'échantillonnage et les techniques de mesures sont à peu de chose près identiques à

ceux des campagnes précédentes réalisées dans l'Atlantique et le Pacifique. Les échantillons sont prélevés dans des bouteilles Niskin de 30 litres réparties sur deux rosettes. Deux palanquées sont réalisées à chaque station de manière à échantillonner environ 45 profondeurs. La température, la conductivité et la pression sont enregistrées au cours de la descente et de la remontée par une sonde CTD fixée sur la rosette inférieure, également équipée d'un capteur d'oxygène et d'un compteur de particules. Des paires de thermomètres à renversement (l'un protégé des effets de pression, l'autre non) sont également fixées sur chacune des rosettes pour permettre la calibration de la pression et de la température mesurées par la CTD. Le contrôle de la salinité se fait par comparaison avec les mesures réalisées à bord à l'aide d'un salinomètre calibré avec un échantillon standard d'eau de mer. L'oxygène, les sels nutritifs, le carbone inorganique dissous et l'alcalinité sont également mesurés à bord. L'oxygène est déterminé par titration (méthode de Winkler) et les sels nutritifs (P, N et Si) sont analysés simultanément en utilisant un AutoAnalyseur Technicon. Le carbone inorganique dissous et l'alcalinité sont déterminés par titration à l'acide (méthode potentiométrique). Le système de titration est calibré régulièrement à l'aide de solutions standards préparées à bord.

### INDIGO

Les trois campagnes INDIGO ont été réalisées à bord du Navire Océanographique français Marion Dufresne. Vingt-quatre stations ont été occupées pendant la campagne INDIGO 1 et vingt-neuf pendant la campagne INDIGO 3. Les échantillons d'eau de mer sont prélevés à l'aide d'une rosette couplée à une sonde CTD Neil Brown équipée de 12 bouteilles Niskin de 12 litres, d'un capteur d'oxygène. Sur chacune des bouteilles de la rosette, des seringues à remplissage automatique ont aussi été installées pour prélever les échantillons destinés à la mesure des fréons (CFC11 et CFC12). Trois ou quatre palanquées sont réalisées à chaque station pour échantillonner jusqu'à 41 profondeurs. En plus des profils verticaux réalisés par la sonde CTD à la descente et à la remontée de chaque palanquée, la température et la salinité de surface sont enregistrées en continu au cours des transits à l'aide d'un thermosalinographe. Des sondes XBT (Expandable Bathy-Thermograph), permettant d'obtenir des profils verticaux de température, ont également été larguées entre certaines stations de la campagne INDIGO 3. Les paramètres suivants sont mesurés directement à bord : S, O<sub>2</sub>, DIC, TA, sels nutritifs (P, N, Si et ammonium), fréons (CFC11 et CFC12), pCO<sub>2</sub>, pH, calcium et magnésium. D'autres échantillons sont stockés pour être analysés de retour à terre (chlorophylle-a et autres pigments, biomasse bactérienne, baryum, néodyme, carbone 14, hélium, tritium, et autres traceurs biogéochimiques).

La salinité est mesurée avec un salinomètre Guildline calibré à l'aide de standards d'eau de mer IAPSO (référence internationale). L'oxygène est déterminé par titration suivant la méthode de Winkler. Pendant la campagne INDIGO 1, le dosage des nitrates, des nitrites et des silicates est effectué par analyse automatique (AutoAnalyseur II Technicon), alors que les phosphates sont déterminés manuellement par colorimétrie sur un spectrophotomètre Beckman. Pendant la campagne INDIGO 3, tous les sels nutritifs sont dosés avec l'AutoAnalyseur II Technicon. Le carbone inorganique dissous et l'alcalinité sont mesurés simultanément par dosage potentiométrique. Le système de dosage est calibré à l'aide de solutions standards préparées au laboratoire. Les méthodes d'échantillonnage et de mesure des fréons (CFC 11 et 12) sont décrites par Mantisi et al. (1991).

### WOCE

Les campagnes WOCE de l'Océan Indien Sud-Ouest se sont déroulées à bord de trois navires différents : R/V Knorr (I03, I04, I05W, I07C, TRNS1 et TRNS2), N/O Marion Dufresne (I06 et I06S) et R/V Palmer (S4I). Un travail important de vérification et d'inter-calibration a été réalisé de manière à mettre à disposition de la communauté scientifique une base de données globale homogène de traceurs physiques et biogéochimiques, presque vingt ans après le programme GEOSECS. Les travaux d'inter-comparaison (ou cross-check) effectués aux croisements des différents legs ont montré peu de différences dans les mesures effectuées par différentes équipes sur différents navires, mais suivant les mêmes protocoles d'échantillonnage et techniques de mesure. En effet, une liste très détaillée de recommandations a été rédigée par le Bureau du Programme Hydrographique WOCE (WHPO) en 1991, puis révisée en 1994 (WOCE Operations Manual, 1994). Dans ce document sont également indiqués les précisions requises pour chaque paramètre et les standards indispensables à l'harmonisation de l'ensemble des données WOCE (calibrations des appareils de mesure, méthodes d'échantillonnage et de mesure et algorithmes de calcul des paramètres physiques comme la densité ou la salinité). Dans le Plan d'Implémentation du programme WOCE il est recommandé d'effectuer les mesures de la surface jusqu'au fond, au moins pour les paramètres de base, la température, la salinité et l'oxygène mesurés par la sonde CTD. Les enregistrements de salinité et d'oxygène doivent être contrôlés à l'aide de mesures effectuées à bord. Les mesures de traceurs biogéochimiques tels que les sels nutritifs, le carbone inorganique dissous, l'alcalinité ou le baryum sont fortement recommandées, ainsi que les mesures de traceurs comme les fréons, le carbone 14, le tritium ou l'hélium. L'ensemble des

données acquises dans le cadre du programme WOCE a été mis à la disposition de la communauté. Dans cette étude nous avons utilisé la version 3 qui est disponible sur internet ([http://www.nodc.noaa.gov/woce\\_v3/](http://www.nodc.noaa.gov/woce_v3/)).

Pour toutes les campagnes WOCE, la salinité est mesurée avec un salinomètre Guildline Autosol 8400B calibré à l'aide de standards d'eau de mer IAPSO. L'oxygène est déterminé par titration potentiométrique (sections I06) ou photométrique (sections I03, I04, I05W, I07C, TRNS1, TRNS2 et S4I) selon la méthode de Winkler révisée par Carpenter (1965). Les sels nutritifs (P, N et Si) sont mesurés avec un AutoAnalyseur II Technicon suivant des protocoles légèrement différents. Le carbone inorganique dissous et l'alcalinité sont déterminés par dosage à l'acide. Les différents systèmes de dosage utilisés pendant les campagnes WOCE ont tous été calibrés régulièrement à l'aide de standards internationaux (Certified Reference Materials (CRMs) fournis par A. Dickson, SIO, USA). Le DIC est déterminé par dosage potentiométrique pendant les campagnes CIVA et par la méthode coulométrique pendant les autres campagnes WOCE, alors que l'alcalinité est toujours mesurée par dosage potentiométrique. Les fréons (CFC11 et CFC12) sont analysés par chromatographie en phase gazeuse.

### OISO

Toutes les campagnes du programme OISO ont été réalisées à bord du Navire Océanographique français Marion Dufresne durant les logistiques des bases Subantarctiques. Afin d'optimiser le nombre de stations de prélèvement dans un temps restreint, les mesures sont effectuées dans la partie supérieure de l'océan, entre la surface et 1000 à 1500 m de profondeur, à l'exception de trois stations où les échantillons sont prélevés sur toute la colonne d'eau : la station historique KERFIX au sud de Kerguelen (station 10, 1600 m de fond) et deux stations profondes, une au sud de la zone et une au nord (stations 11 et 17 pendant les campagnes OISO 'classiques', stations 11 et 22 pendant OISO 11 et station 4 pendant OISO 12, 4000-4500 m de fond). Les prélèvements en station sont effectués à l'aide d'un système rosette-CTD Seabird équipé de 24 bouteilles Niskin, d'un capteur d'oxygène et d'un fluorimètre. Plusieurs paramètres sont mesurés directement à bord (DIC, TA, O<sub>2</sub>, nitrates+nitrites et silicates) ; d'autres échantillons sont stockés pour être mesurés de retour au laboratoire (salinité, chlorophylle-a,  $\delta^{13}\text{C}$  et  $\delta^{18}\text{O}$ ). Au cours des transits, des mesures de surface sont effectuées en continu par pompage à 7 m de profondeur : la température et la salinité à l'aide d'un thermosalinographe, mais aussi la pCO<sub>2</sub>, le DIC, l'alcalinité, la fluorescence et l'oxygène. En parallèle des mesures en continu, des échantillons

de surface sont prélevés toute les quatre heures pour la mesure de salinité (calibration du thermosalinographe), de sels nutritifs (nitrates, nitrites et silicates) et de chlorophylle-a. Des prélèvements atmosphériques sont également effectués pour la mesure de CO<sub>2</sub> et autres gaz et isotopes.

Les protocoles d'échantillonnage et les techniques de mesure sont les mêmes que ceux suivis pendant les campagnes INDIGO et CIVA : la salinité est mesurée avec un salinomètre Guildline Autosal 8400B calibré à l'aide de standards IAPSO ; l'oxygène est déterminé par titration potentiométrique suivant la méthode de Winkler, les sels nutritifs (nitrates+nitrites et silicates) sont mesurés avec un AutoAnalyseur II Technicon, le DIC et l'alcalinité sont déterminés simultanément par dosage potentiométrique avec l'utilisation des standards internationaux (CRMs, A. Dickson, SIO, San Diego) et la chlorophylle-a est mesurée par fluorescence après extraction des pigments à l'acide (Jabaud-Jan et al., 2004).

### **3 - Ajustement des mesures**

Les données que nous avons utilisées ont été acquises par différentes équipes en utilisant des appareils différents et suivant des protocoles d'échantillonnage et techniques de mesure aussi parfois différents. Les différents jeux de données peuvent donc présenter des décalages systématiques les uns par rapport aux autres. La cohérence de l'ensemble des données acquises au sein d'un même programme a été testée et les mesures éventuellement corrigées pour assurer l'homogénéité du jeu de données. Des comparaisons avec les données acquises dans le cadre de programmes antérieurs ont également été entreprises de manière à vérifier la cohérence de toutes les mesures réalisées dans une même région. Ces analyses ont montré la nécessité d'ajuster certaines des mesures historiques pour les rendre cohérentes avec les mesures récentes.

Les corrections proposées ne concernent généralement pas les paramètres physiques. En effet, les sondes CTD sont calibrées de manière très précise et la comparaison avec les mesures annexes de salinité et de température assurent une bonne qualité des mesures physiques depuis les campagnes GEOSECS. Pour les paramètres biogéochimiques, l'utilisation de standards internationaux pour la calibration des appareils de mesure, et notamment les CRMs pour la mesure de DIC et TA, a permis d'acquérir des données homogènes pendant les campagnes récentes WOCE et OISO, mais des décalages systématiques ont été décelés avec les données plus anciennes.



### GEOSECS

33 échantillons prélevés pendant la campagne GEOSECS Indian Expedition et analysés de retour à terre par C. D. Keeling (SIO, USA) ont montré que les mesures de DIC réalisées à bord sont trop élevées de 12 à 18  $\mu\text{mol/kg}$ , comme celles de la campagne GEOSECS Pacific Expedition (Weiss et al., 1983). Ces résultats sont en accord avec la correction de  $-18 \pm 7 \mu\text{mol/kg}$  proposée par R.F. Weiss (SIO, USA) qui est requise pour rendre les données de DIC cohérentes avec les mesures de  $\text{pCO}_2$  et TA (les constantes de dissociation de Merbach et al. (1973) sont utilisées). Une comparaison inter-bassin des mesures de DIC et TA a été réalisée avec l'ensemble des données GEOSECS recueillies sous 1500 m dans les trois océans, Indien, Pacifique et Atlantique : les données de DIC sont cohérentes à  $\pm 11 \mu\text{mol/kg}$  lorsque les mesures de l'Indien et du Pacifique sont corrigées de  $-15 \mu\text{mol/kg}$  et les données d'alcalinité sont cohérentes à  $\pm 8 \mu\text{mol/kg}$  (après correction des données du Pacifique). Les corrections sont proposées dans les rapports de campagne, mais n'ont pas été appliquées aux données fournies dans ces rapports.

### INDIGO

La comparaison des mesures effectuées aux stations communes des campagnes INDIGO 1 et INDIGO 3 a permis de mettre en évidence des décalages systématiques dans les données d'oxygène (Poisson et al., 1987). Les données INDIGO 1 et 3 sont aussi comparées aux données GEOSECS. Les résultats publiés dans les rapports de campagnes sont obtenus après que les mesures de DIC de GEOSECS aient été corrigées de  $-15 \mu\text{mol/kg}$ , comme suggéré dans le rapport de campagne GEOSECS Indian Expedition. Une bonne cohérence est observée entre les données GEOSECS et les données INDIGO 3, ce qui confirme la nécessité de corriger les mesures de DIC réalisées pendant GEOSECS. Par contre, l'oxygène mesuré pendant INDIGO 1 montre un décalage systématique avec les données GEOSECS, ce qui confirme les décalages observés entre les deux campagnes INDIGO.

WOCE

La cohérence interne des données WOCE a été vérifiée au croisement de deux legs (cross-over). Les corrections apportées aux mesures pour assurer l'homogénéité des données WOCE sont disponibles sur le site Web de GLODAP (<http://cdiac.ornl.gov/oceans/glodap/IndTable3.html>). Ces corrections sont appliquées avant de comparer les données WOCE aux données historiques GEOSECS et INDIGO. Les résultats de ces comparaisons sont reportés dans le Tableau 3. La comparaison WOCE-GEOSECS montre que les données de DIC acquises au cours du programme GEOSECS sont systématiquement plus élevées de 22,5  $\mu\text{mol/kg}$  en moyenne, ce qui concorde avec l'ajustement de  $-18 \pm 7 \mu\text{mol/kg}$  proposé par R. F. Weiss (SIO, USA).

*Tableau 3 : Ecart moyen (en  $\mu\text{mol/kg}$ ) observé entre les données biogéochimiques acquises au cours des campagnes GEOSECS, INDIGO 1, INDIGO 3 et WOCE.*

	Oxygène	DIC	Alcalinité	Phosphates	Nitrates	Silicates
WOCE - GEOSECS	0	-22,5	0	0	0	0
WOCE - INDIGO 1	-15	-10,7	-6,5	0	0	0
WOCE - INDIGO 3	0	-6,4	0	0	0	0

*D'après Peng et al. (1998), Sabine et al. (1999) et Gouretski et Jancke (2001).*

OISO

Avant de comparer les données OISO avec celles acquises dans le cadre de programmes antérieurs, la cohérence de l'ensemble du jeu de données OISO a préalablement été vérifiée en se basant sur les mesures réalisées dans les eaux profondes aux stations 11 et 17 qui ont été visitées au moins deux fois depuis le début du programme en 1998. Il résulte de cette analyse que les données acquises au cours des différentes campagnes OISO forment un ensemble cohérent, malgré l'apparition d'anomalies certaines années qui sont attribuées à la variabilité interannuelle du système (anomalies observées sur plus d'un paramètre). Pour s'assurer que les données GEOSECS, INDIGO, WOCE et OISO que nous utilisons dans notre étude sont cohérentes entre elles, ou pour les ajuster le cas échéant, une comparaison a été réalisée en se basant sur les mesures réalisées à des stations proches dans des zones où il y a peu de variabilité spatiale (loin

des fronts) et où la variabilité temporelle est *a priori* faible (eaux profondes). Notre analyse a montré une bonne cohérence entre les données WOCE et OISO. La comparaison entre les données WOCE et OISO d'une part et les données GEOSECS d'autre part montre une différence significative uniquement sur le DIC en bon accord avec les résultats des études antérieures (21  $\mu\text{mol/kg}$ ). Les écarts que nous avons observés entre les données WOCE et OISO d'une part et les données INDIGO 1 d'autre part pour l'oxygène, le DIC et l'alcalinité sont aussi cohérents avec les estimations reportées dans le Tableau 3 (respectivement 15  $\mu\text{mol/kg}$ , 10  $\mu\text{mol/kg}$  et 7  $\mu\text{mol/kg}$ ). Concernant la campagne INDIGO 3, nous n'avons pas observé de différence significative pour l'oxygène et l'alcalinité, mais nous avons estimé une différence sur le DIC deux fois plus importante que ce qui avait été estimé précédemment (12  $\mu\text{mol/kg}$ ).

Les résultats que nous présentons dans cette thèse ont tous été obtenus après avoir corrigé les données GEOSECS et INDIGO comme indiqué dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Corrections (en  $\mu\text{mol/kg}$ ) apportées aux données historiques GEOSECS et INDIGO sur la base des mesures réalisées plus récemment au cours des campagnes WOCE et OISO.

	Oxygène	DIC	Alcalinité
GEOSECS	0	+21	0
INDIGO 1	+15	+10	+7
INDIGO 3	0	+12	0



---

## CHAPITRE 2 :

# METHODES DE CALCUL DU

# CARBONE ANTHROPIQUE

---

<b>1 - Historique des méthodes</b>	<b>57</b>
<b>2 - Méthode de Chen (<math>C^0</math>)</b>	<b>59</b>
a) Présentation de la méthode	59
b) Paramétrisations	65
<b>3 - Méthode de Gruber (<math>\Delta C^*</math>)</b>	<b>73</b>
a) Présentation de la méthode	73
b) Paramétrisations	75
<b>4 - Méthode TrOCA</b>	<b>80</b>
a) Présentation de la méthode	80
b) Paramétrisations	82
<b>5 - Incertitudes et erreurs</b>	<b>84</b>
a) Discussion des incertitudes	84
b) Evaluation des erreurs	87



Les deux méthodes qui ont été les plus utilisées pour quantifier l'accumulation de carbone anthropique dans l'océan en se basant directement sur les observations, la méthode du carbone préformé ( $C^0$ ) et la méthode du  $\Delta C^*$ , sont basées sur le même principe, la technique dite de 'back-calculation' publiée indépendamment par Brewer (1978) et Chen et Millero (1979). Ces dernières années, l'émergence de nouvelles techniques fondées sur des principes radicalement différents a permis d'obtenir une information indépendante nécessaire pour réduire l'incertitude des premières estimations.

Cette section, qui commence par un historique des méthodes de calcul du carbone anthropique, a pour but de décrire les trois méthodes utilisées dans la suite de cette étude : les deux méthodes historiques qui sont basées sur le principe de back-calculation et une technique plus récente, la méthode TrOCA développée par Touratier et Goyet (2004b).

### **1 - Historique des méthodes**

Bien que les concepts biogéochimiques à la base de la technique de back-calculation soient connus depuis au moins un demi siècle, les premières estimations de carbone anthropique dans l'océan datent seulement de la fin des années 70 avec l'acquisition des données GEOSECS. En effet, pour mettre en pratique le principe de back-calculation, il a fallu attendre de disposer de mesures biogéochimiques suffisamment précises pour permettre de séparer la part anthropique du carbone total (DIC), le carbone anthropique représentant moins de 5% du DIC. La méthode initiale, publiée indépendamment par Brewer (1978) et Chen et Millero (1979), a été testée dans différentes régions océaniques par A. Chen et collaborateurs (e.g. Chen, 1982 ; Poisson et Chen, 1987), ce qui a permis d'obtenir une estimation de l'inventaire total de carbone anthropique dans l'océan pour l'année de référence 1980 :  $82,3 \pm 16$  Gt de carbone (Chen, 1993). Ces travaux, qui constituent les premières estimations globales obtenues directement à partir de mesures biogéochimiques, ont ainsi démontré qu'il est possible de quantifier l'accumulation de carbone anthropique dans l'océan en se basant uniquement sur les observations. Cependant, la méthode de Chen ayant aussi attiré de vives critiques (e.g. Shiller, 1981 et 1982), elle fut laissée de côté pendant presque quinze ans au bénéfice de méthodes indirectes comme la modélisation.

La technique de back-calculation est réapparue dans les années 90 avec l'acquisition d'un nouveau jeu de données global de plus haute précision (programmes WOCE/JGOFS). La méthode initiale, aussi appelée méthode de Chen ou méthode du carbone préformé ( $C^0$ ), a ainsi été de nouveau utilisée dans différentes études, mais toujours de manière régionale, par exemple dans l'Atlantique Nord (Körtzinger et al., 1998 et 1999) ou dans la Mer de Weddell (Hoppema et al., 2001). Dans le même temps, la méthode de Chen était aussi reprise par N. Gruber pour être modifiée de manière à relâcher certaines hypothèses dont la validité avaient été remise en cause, donnant ainsi naissance à une deuxième méthode : la méthode du  $\Delta C^*$ . Cette nouvelle méthode, aussi appelée méthode de Gruber, a d'abord été testée dans l'Océan Atlantique Nord (Gruber et al., 1996), puis dans tout le bassin Atlantique (Gruber, 1998) en utilisant les données des campagnes TTO (1981-1983), SAVE (1987-1989) et Meteor (1991).

Les données WOCE ont été utilisées pour appliquer la méthode du  $\Delta C^*$  de manière globale, d'abord dans l'Océan Indien (Sabine et al., 1999), puis dans le Pacifique (Sabine et al., 2002). Pour le Pacifique, une amélioration notoire a été apportée à la méthode grâce à l'utilisation d'un modèle de mélange. Cette version étendue de la méthode de Gruber a été utilisée plus récemment par Lee et al. (2003) pour réévaluer l'accumulation totale de carbone anthropique dans l'Océan Atlantique en se basant sur les données WOCE. Parallèlement, la méthode de Gruber était aussi utilisée dans des études régionales, en y apportant quelquefois certaines modifications (e.g. Holfort et al., 1998 ; Tait et al., 2000 ; Ríos et al., 2001 ; Thomas et Ittekkot, 2001 ; Pérez et al., 2002). Les estimations globales de carbone anthropique dans l'Indien, le Pacifique et l'Atlantique, qui ont été intégrées à la base de données globale GLODAP (Key et al., 2004), ont permis d'estimer l'inventaire total de carbone anthropique dans l'océan pour l'année de référence 1995 :  $118 \pm 19$  Gt de carbone (Sabine et al., 2004a).

Il y a trois ans, alors que seules les deux méthodes historiques existaient, nous avons choisi de tester la méthode  $C^0$  dans l'Océan Austral, ce qui n'avait pas encore été réalisé avec des données récentes, et ceci dans le but de comparer les résultats avec ceux obtenus par la méthode du  $\Delta C^*$  (Sabine et al., 1999). Cette étude nous a poussé à proposer une amélioration de la technique de back-calculation qui s'avérerait nécessaire pour les eaux formées dans les hautes latitudes Sud. La version initiale de la méthode  $C^0$  ainsi que la version 'corrigée' ont été utilisées avec les données de la campagne CIVA 2 réalisée à la frontière Indien-Atlantique (WOCE I06). Les résultats de cette étude et la comparaison avec les estimations obtenues à partir de la méthode du  $\Delta C^*$  ont



fait l'objet d'un premier article publié et reporté en Annexe 2 (Lo Monaco et al., 2005a). Depuis quelques années, d'autres méthodes directes de calcul du carbone anthropique ont été développées. On citera par exemple la méthode MIX (Goyet et al., 1999), la méthode de Hall (Hall et al., 2004), ou encore la méthode TrOCA (Touratier et Goyet, 2004b). C'est cette dernière que nous avons choisie pour la comparer aux deux méthodes historiques  $C^0$  et  $\Delta C^*$ , ce qui a fait l'objet d'un deuxième article publié et reporté en Annexe 3 (Lo Monaco et al., 2005b).

## 2 - Méthode de Chen ( $C^0$ )

### a) Présentation de la méthode

La méthode de Chen, qui est à l'origine des premières estimations globales de carbone anthropique dans l'océan obtenues à partir des observations, découle directement de la technique dite de 'back-calculation' mise au point par Brewer (1978) et Chen et Millero (1979). Cette technique consiste à dissocier le carbone inorganique dissous (DIC) d'origine naturelle, ou non anthropique, du carbone d'origine anthropique ( $C^{\text{ant}}$ ). Le principe de back-calculation est illustré Figure 2.1.

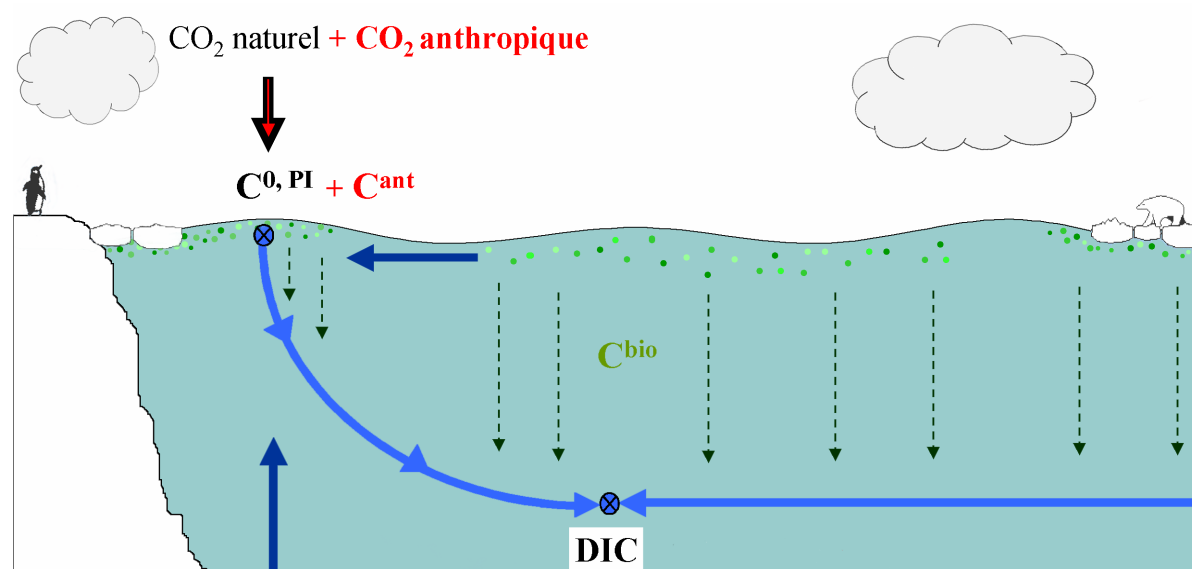


Figure 2.1 : Schéma illustrant le principe de back-calculation : la part de carbone anthropique peut être séparée du carbone inorganique dissous (DIC) mesuré dans l'océan en remontant l'histoire de la masse d'eau (origine et transport, apports de DIC par la dynamique et la biologie). Les termes indiqués sur le schéma sont expliqués dans le texte.

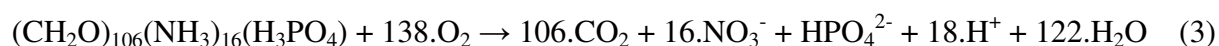
Les concentrations de DIC mesurées dans l'océan intérieur résultent principalement du transport par la dynamique océanique de carbone dissous dans les eaux de surface au contact de l'atmosphère (carbone préformé,  $C^0$ ) auquel s'ajoute le DIC généré *in situ* par des processus biologiques (contribution biologique,  $C^{bio}$ ). Le carbone préformé est lui-même composé d'une partie naturelle, le carbone préformé préindustriel ( $C^{0,PI}$ ), et d'une partie anthropique issue de la dissolution du  $CO_2$  atmosphérique d'origine anthropique ( $C^{ant}$ ). Le DIC mesuré dans l'océan intérieur peut ainsi être décomposé en trois termes : un terme anthropique ( $C^{ant}$ ) et deux termes naturels ( $C^{0,PI}$  et  $C^{bio}$ ). C'est la détermination de ces deux derniers termes qui nous permet d'estimer  $C^{ant}$  à partir des mesures de DIC, de la façon suivante :

$$C^{ant} = DIC - C^{bio} - C^{0,PI} \quad (1)$$

L'équation 1, qui est la formulation générale de la technique de back-calculation, est à la base des deux méthodes historiques  $C^0$  et  $\Delta C^*$ .

### Contribution biologique ( $C^{bio}$ )

La formulation de la contribution biologique ( $C^{bio}$ ), qui est la même dans les méthodes  $C^0$  et  $\Delta C^*$ , fait intervenir des mesures d'oxygène ( $O_2$ ) et d'alcalinité (TA) et les rapports molaires  $C/O_2$  et  $N/O_2$  (rapports de Redfield). En effet, en dehors de la couche productive de surface, les variations de DIC induites par l'activité biologique sont essentiellement contrôlées par deux processus, la dissolution des carbonates (équation 2) et la reminéralisation de la matière organique (équation 3, Redfield et al., 1963).



Lors du processus de dissolution des éléments carbonatés (coquilles et tests calcaires), la libération d'ions  $CO_3^{2-}$  et  $Ca^{2+}$  dans le milieu se traduit par une augmentation de DIC associée à une augmentation du double en alcalinité ( $\Delta DIC_{CaCO_3} = 1/2 . \Delta TA_{CaCO_3}$ ). Le DIC généré par reminéralisation de la matière organique (organismes morts, pelotes fécales) peut être déduit de

la consommation d'oxygène en utilisant le rapport molaire C/O<sub>2</sub> ( $\Delta\text{DIC}_{\text{POM}} = 106/-138.\Delta\text{O}_2$ ). La libération d'ions HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> et H<sup>+</sup> (transfert de protons) génère également une variation d'alcalinité proportionnelle à la production de nitrates elle-même reliée à la consommation d'oxygène par le rapport molaire N/O<sub>2</sub> ( $\Delta\text{TA}_{\text{POM}} = 16/-138.\Delta\text{O}_2$ ). L'augmentation totale de DIC peut être formulée de la façon suivante :

$$C^{\text{bio}} = 0,5.\Delta\text{TA} - (\text{C/O}_2 + 0,5.\text{N/O}_2).\Delta\text{O}_2 \quad (4)$$

$\Delta\text{TA}$  est la variation d'alcalinité générée par la reminéralisation de la matière organique et la dissolution des carbonates ( $\Delta\text{TA}_{\text{CaCO}_3} + \Delta\text{TA}_{\text{POM}}$ ) et  $\Delta\text{O}_2$  est la variation d'oxygène associée au processus de reminéralisation de la matière organique. Dans l'hypothèse où l'océan opère à l'état stationnaire, c'est-à-dire que les mécanismes physiques et biogéochimiques restent constants,  $\Delta\text{TA}$  et  $\Delta\text{O}_2$  peuvent être déterminés par différence entre la concentration mesurée (TA et O<sub>2</sub>) et la concentration préformée (TA<sup>0</sup> et O<sub>2</sub><sup>0</sup>).

Les termes  $\Delta\text{TA}$  et  $\Delta\text{O}_2$  sont utilisés ici pour décrire une augmentation d'alcalinité et une diminution d'oxygène (consommation) et sont par définition positifs ou nuls :

$$\Delta\text{TA} = \text{TA} - \text{TA}^0 \quad (5)$$

$$\Delta\text{O}_2 = \text{O}_2^0 - \text{O}_2 \quad (6)$$

De nombreuses études ont montré que l'alcalinité de surface varie en relation avec d'autres traceurs océaniques comme la température, la salinité et les sels nutritifs (e.g. Poisson et Chen, 1987 ; Körtzinger et al., 1998 ; Millero et al., 1998 ; Gruber et al., 1996 ; Sabine et al., 1999 ; Lee et al., 2003 ; Ríos et al., 2003). Il est donc possible d'estimer l'alcalinité préformée (TA<sup>0</sup>) en se basant uniquement sur les observations. Néanmoins, il faut faire ici l'hypothèse que la relation liant l'alcalinité aux autres traceurs océaniques est restée la même depuis l'ère préindustrielle. On considère ainsi que l'alcalinité des eaux de surface ne varie pas avec l'invasion de CO<sub>2</sub> anthropique. Or, l'ajout de CO<sub>2</sub> entraîne une modification des équilibres chimiques qui pourrait engendrer une diminution de l'alcalinité (acidification des eaux de surfaces). Cependant, l'océan de surface étant sursaturé en carbonates, l'ajout de CO<sub>2</sub> anthropique ne devrait pas avoir d'incidence directe sur l'alcalinité préformée (TA<sup>0</sup>).

L'échange air-mer d'oxygène étant rapide (de l'ordre d'un mois pour l'équilibre), les eaux de surface en contact avec l'atmosphère sont généralement très proches du niveau de saturation d'oxygène. Dans ce cas, l'oxygène préformé peut être assimilé à l'oxygène à saturation ( $O_2^0 = O_2^{sat}$ ). On introduit ainsi la notion d'utilisation apparente d'oxygène définie comme la différence entre l'oxygène à saturation et l'oxygène mesuré ( $AOU = O_2^{sat} - O_2$ ).

Il existe des régions océaniques où les eaux de surface présentent un déséquilibre systématique avec l'atmosphère. C'est le cas des hautes latitudes Sud où la banquise et la formation de glace de mer en hiver freinent l'échange d'oxygène entre l'océan et l'atmosphère. Ainsi, les eaux de surface de l'Océan Austral isolées de l'atmosphère par la couverture de glace sont systématiquement sous-saturées en raison de la remontée d'eaux profondes appauvries en oxygène. Dans ce cas, l'utilisation de l'AOU conduirait à une sur-estimation de la consommation d'oxygène ( $\Delta O_2$ ) et, par conséquent, de la contribution biologique ( $C^{bio}$ ), ce qui entraînerait la sous-estimation de la pénétration du carbone anthropique dans l'Océan Austral. Un déficit en oxygène de 50  $\mu\text{mol/kg}$  dans les eaux de surface, comme observé en Mer de Weddell par Poisson et Chen (1987), conduirait à une sous-estimation de  $C^{ant}$  pouvant atteindre 40  $\mu\text{mol/kg}$  en surface et jusqu'à 20  $\mu\text{mol/kg}$  dans l'Eau Antarctique de Fond (AABW) formée à 40-50% d'eau de surface.

Pour mieux prendre en compte les régions où l'oxygène de surface montre un déséquilibre important avec l'atmosphère, on utilisera la notion d'utilisation vraie d'oxygène ( $TOU = O_2^0 - O_2$ ), comme suggéré par Ito et al. (2004). Par définition, TOU ne peut être connu avec certitude puisqu'on ne le mesure pas directement, mais il peut être estimé en corrigeant  $O_2^{sat}$  pour une sous-saturation moyenne ( $\alpha$ ).

### Carbone préformé préindustriel ( $C^{0,PI}$ )

La seconde étape de la technique de back-calculation consiste à déterminer le carbone préformé préindustriel ( $C^{0,PI}$ ). Dans la méthode de Chen, qui est la méthode initiale,  $C^{0,PI}$  est déterminé en utilisant comme référence une masse d'eau formée avant la révolution industrielle, lorsque la pression de  $CO_2$  atmosphérique était encore autour de 280 ppm, qui ne contient donc pas *a priori*

de carbone anthropique. Selon l'équation 1, on peut ainsi obtenir une estimation de  $C^{0,PI}$  en corrigeant la concentration de DIC mesurée dans cette eau de référence ( $[DIC]_{REF}$ ) pour la contribution biologique calculée dans cette même eau ( $[C^{bio}]_{REF}$ ) :

$$[C^{0,PI}]_{REF} = [DIC - C^{bio}]_{REF} \quad (7)$$

On considère ici que pendant l'ère préindustrielle le carbone préformé est resté relativement constant dans une région particulière. Ce qui est vrai à l'échelle de quelques siècles par rapport aux fluctuations à l'échelle glaciaire-interglaciaire et à l'augmentation de DIC observée dans les dernières décennies (e.g. Peng et al., 1998 ; Sabine et al., 2004b).

Si  $C^{0,PI}$  est constant dans le temps, il n'en reste pas moins variable dans l'espace. Pour estimer  $C^{0,PI}$  en dehors de la zone de formation de l'eau de référence, il est donc nécessaire de corriger  $[C^{0,PI}]_{REF}$  de manière à prendre en compte les variations régionales. C'est là un point faible de la méthode de Chen : on considère ici que l'augmentation de DIC engendrée par l'invasion de  $CO_2$  anthropique est globalement homogène :  $C^{0,PI} - C^0 = [C^{0,PI} - C^0]_{REF}$ , ceci dans le but d'estimer  $C^{0,PI}$  à partir des observations :

$$C^{0,PI} = C^{0,obs} + [DIC - C^{bio} - C^{0,obs}]_{REF} \quad (8)$$

$C^{0,obs}$  est le carbone préformé contemporain qui peut être déterminé en se basant uniquement sur les mesures puisque, comme l'alcalinité, le DIC de surface présente une bonne relation avec d'autres traceurs océaniques tels que la température, la salinité ou les sels nutritifs (e.g. Poisson et Chen, 1987 ; Körtzinger et al., 1998 ; Lee et al., 2000). La détermination de cette relation pour l'Océan Austral et pour la région de formation de l'eau de référence est présentée dans la suite de cette section. Les trois derniers termes de l'équation 8 constituent le terme de référence ( $\Delta C^0_{REF}$ ) qui est aussi uniquement basé sur les observations. Le choix de l'eau de référence et le calcul de  $\Delta C^0_{REF}$  sont détaillés dans la suite de cette section.

### Carbone anthropique ( $C^{\text{ant}}$ )

Dans la théorie, nous avons divisé la technique de back-calculation en deux étapes qui sont l'estimation de la contribution biologique et du carbone préformé préindustriel (équation 1, Figure 2.1). Cette séparation est moins nette quand on développe l'équation générale de back-calculation, comme illustré Figure 2.2.

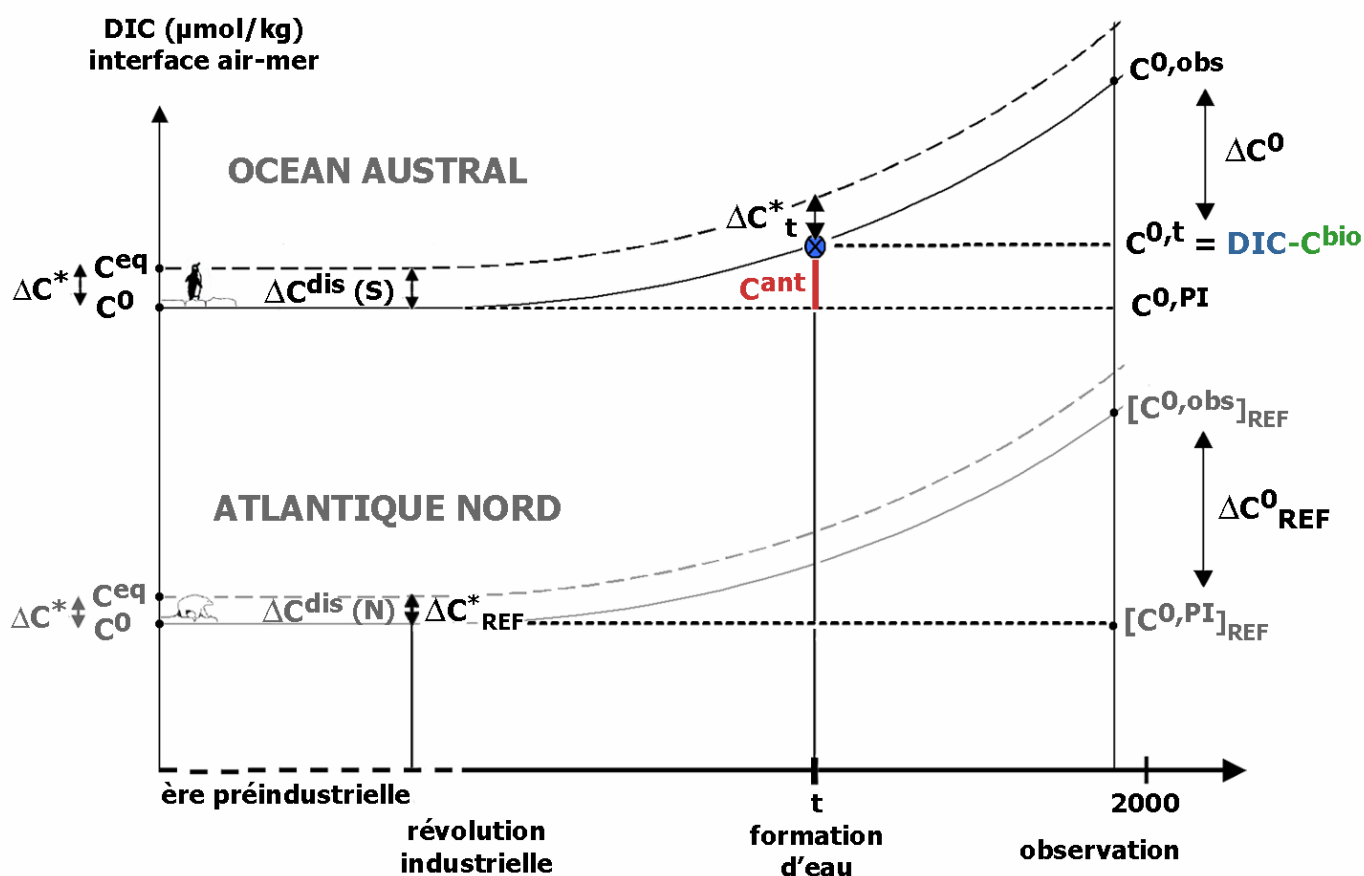


Figure 2.2 : Schéma conceptuel décrivant l'évolution des différents termes qui entrent dans les équations des méthodes de back-calculation. Les termes de la méthode de Gruber ( $\Delta C^*$ ) sont reportés à gauche et ceux de la méthode de Chen ( $C^0$ ) à droite.

La formulation de  $C^{\text{ant}}$  selon la méthode de Chen peut-être développée de la façon suivante, en combinant les équations 1, 4, 5, 6 et 8 :

$$C^{\text{ant}} = \Delta C^0 - \Delta C^0_{\text{REF}} \quad (9)$$

$$\Delta C^0 = \text{DIC} - 0,5 \cdot (\text{TA} - \text{TA}^0) + (C/O_2 + 0,5 \cdot N/O_2) \cdot (O_2^0 - O_2) - C^{0,\text{obs}} \quad (9a)$$

$$\Delta C^0_{\text{REF}} = [ \text{DIC} - 0,5 \cdot (\text{TA} - \text{TA}^0) + (C/O_2 + 0,5 \cdot N/O_2) \cdot (O_2^0 - O_2) - C^{0,\text{obs}} ]_{\text{REF}} \quad (9b)$$

Il est ainsi possible de déduire  $C^{\text{ant}}$  à partir des mesures de DIC, TA et  $O_2$ , en utilisant également les rapports molaires  $C/O_2$  et  $N/O_2$  ainsi que des données annexes de température, salinité et sels nutritifs utilisées pour estimer les concentrations préformées  $O_2^0$ ,  $\text{TA}^0$  et  $C^{0,\text{obs}}$ . Dans la pratique, les deux étapes successives du calcul de  $C^{\text{ant}}$  sont i) la détermination des préformés pour calculer  $\Delta C^0$  et ii) la détermination du terme de référence ( $\Delta C^0$  moyen dans l'eau de référence). Ces deux étapes sont maintenant présentées en détail en se plaçant dans le cas qui nous intéresse : évaluer la pénétration du carbone anthropique dans l'Océan Austral à la frontière Indien-Atlantique.

## b) Paramétrisations

### Oxygène préformé ( $O_2^0$ )

Si l'oxygène de surface est proche de l'équilibre avec l'atmosphère, l'oxygène préformé ( $O_2^0$ ) peut être assimilé à l'oxygène à saturation ( $O_2^{\text{sat}}$ ). Dans le cas contraire, si le déséquilibre air-mer ( $\alpha$ ) est homogène et constant, il peut-être utilisé pour corriger  $O_2^{\text{sat}}$  et en déduire  $O_2^0$ . Dans l'Océan Austral, cette correction s'avère nécessaire pour les eaux de surface couvertes par la glace qui sont systématiquement sous-saturées en oxygène. Et bien que la surface océanique sous-saturée ne s'étendent pas à tout l'Océan Austral, mais se limite à l'eau de surface qui borde le continent Antarctique (Ice Shelf Water) et à une partie de l'Eau d'Hiver (Winter Water), cette correction ne doit pas être négligée car ces eaux participent à la formation d'eaux profondes et de fond (CDW et AABW). La formulation utilisée pour estimer l'oxygène préformé est la suivante :

$$O_2^0 = (1 - \alpha \cdot k) \cdot O_2^{\text{sat}} \quad (10)$$

$O_2^{\text{sat}}$  est la concentration d'oxygène à saturation calculée d'après Benson et Krause (1980) en fonction de la salinité et de la température potentielle des eaux,  $k$  est le coefficient de mélange des eaux de surface sous-saturées en oxygène déterminé à l'aide d'un modèle de mélange et  $\alpha$  est la sous-saturation moyenne observée dans ces eaux.

Nous avons utilisé la sous-saturation moyenne  $\alpha = 12\%$  calculée par Anderson et al. (1991) pour les eaux prises entre la couverture de glace de la Mer de Weddell et la pente continentale Antarctique (ISW). Dans l'Eau d'Hiver de la Mer de Weddell (WW), Poisson et Chen (1987) ont observé un déficit en oxygène pouvant atteindre  $50 \mu\text{mol/kg}$ , ce qui correspond à une sous-saturation d'environ  $15\%$ . Cependant, cette estimation résultant de mesures estivales, elle représente une limite supérieure pour  $\alpha$  étant donné qu'une partie de la sous-saturation observée pourrait être imputée à l'activité biologique. D'autres mesures d'oxygène effectuées plus à l'est, dans la Baie de Prydz ( $\sim 70^\circ\text{E}$ ), ont également montré une sous-saturation importante sous la glace de l'ordre de  $10\text{-}20\%$  (Gibson et Trull, 1999). Au vu de ces études, la sous-saturation en oxygène semble spatialement homogène, ce qui implique que ce déséquilibre est induit par des mécanismes à grande échelle (couverture de glace et remontée d'eaux profondes) qui opèrent de manière similaire dans la Mer de Weddell et dans la Baie de Prydz, comme suggéré par Middleton et Humphries (1989). Ainsi, si les mécanismes à l'origine de la sous-saturation en oxygène ne varient pas non plus dans le temps,  $\alpha$  devrait rester relativement constant.

Pour convertir l'oxygène en carbone et les nitrates en oxygène nous avons utilisé les rapports molaires  $C/O_2 = 117/170$  et  $N/O_2 = 16/170$  (Anderson et Sarmiento, 1994). La contribution biologique peut ainsi être reformulée de la façon suivante, en combinant les équations 4, 5, 6 et 10 ( $\alpha=12\%$ ) :

$$C^{\text{bio}} = 0,5.TA - 0,73.O_2 - 0,5.TA^0 + 0,73.(1 - 0,12.k).O_2^{\text{sat}} \quad (11)$$



Alcalinité et DIC préformés ( $TA^0$  et  $C^{0,obs}$ )

A l'échelle régionale, l'alcalinité et le DIC de surface normalisés à la salinité montrent généralement une bonne relation avec la température (e.g. Poisson et Chen, 1987 ; Körtzinger et al., 1998 ; Millero et al., 1998). En revanche, lorsque les données englobent des régions biogéochimiques différentes, une meilleure prédiction est obtenue en introduisant d'autres traceurs, comme les sels nutritifs (e.g. Gruber et al., 1996 ; Sabine et al., 1999 ; Lee et al., 2000 ; Lee et al., 2003 ; Ríos et al., 2003). Les masses d'eaux rencontrées dans l'Océan Austral sont d'origines diverses. Les concentrations préformées de DIC et TA dans les eaux formées aux hautes et moyennes latitudes Sud peuvent être estimées de façon globale en se basant sur la relation observée dans l'Océan Austral entre la température, la salinité et les sels nutritifs d'une part et DIC et TA d'autre part. Par contre, pour déterminer les concentrations préformées dans la NADW formée dans l'Atlantique Nord, une relation différente doit être utilisée, qui peut être obtenue à partir de la température et de la salinité uniquement.

Les relations que nous avons utilisées ont été déterminées à partir des données de surface (0-50m) collectées en hiver dans l'Océan Indien Sud, l'Atlantique Sud et l'Atlantique Nord pendant les campagnes WOCE et OISO (1992-1998). Le DIC et l'alcalinité préformés sont exprimés en fonction de la température potentielle ( $\theta$ ), de la salinité ( $S$ ) et, pour le Sud, de PO, traceur conservatif combinant oxygène et phosphates :  $PO = O_2 + 170 \cdot PO_4$  (Broecker, 1974). Lorsque les phosphates n'ont pas été mesurés, PO est calculé en utilisant les nitrates et le rapport molaire  $P/N=1/16$ . Les prédictions suivantes sont obtenues pour des températures inférieures à  $21^\circ C$  :

$$C^{0,obs}(S) = -0,0439 \cdot PO + 42,79 \cdot S - 12,02 \cdot \theta + 739,8 \quad (12)$$

$$TA^0(S) = 0,0685 \cdot PO + 59,79 \cdot S - 1,45 \cdot \theta + 217,1 \quad (13)$$

Les déviations standards des prédictions déterminées dans l'Indien et l'Atlantique Sud ( $S$ ) sont  $\pm 6,3 \mu mol/kg$  pour  $C^{0,obs}$  ( $n=428$ ,  $r^2=0,99$ ) et  $\pm 5,5 \mu mol/kg$  pour  $TA^0$  ( $n=243$ ,  $r^2=0,96$ ).

$$C^{0,obs}(N) = 70,32 \cdot S - 10,72 \cdot \theta - 270,6 \quad (14)$$

$$TA^0(N) = 36,96 \cdot S + 2,53 \cdot \theta + 996,7 \quad (15)$$

Les déviations standards des prédictions de l'Atlantique Nord (N) sont  $\pm 9,1 \mu\text{mol/kg}$  pour  $C^{0,\text{obs}}$  ( $n=206$ ,  $r^2=0,76$ ) et  $\pm 8,1 \mu\text{mol/kg}$  pour  $TA^0$  ( $n=55$ ,  $r^2=0,95$ ).

### Modèle de mélange (analyse OMP)

Pour différencier les eaux formées dans l'Atlantique Nord (NADW) de celles formées dans l'Océan Austral (SAMW, AAIW, CDW et AABW) et quantifier l'entraînement en profondeur de l'eau de surface sous-saturée en oxygène (ISW et WW), nous avons utilisé un modèle de mélange basé sur l'analyse Multi-Paramétrique Optimale (OMP) proposée par Tomczak (1981) et développée dans différentes études (e.g. Mackas et al., 1987 ; Tomczak and Large, 1989 ; Coatanoan et al., 1999).

L'analyse OMP est une méthode d'inversion qui consiste à identifier un certain nombre d'eaux types (sources) en fonction de leurs caractéristiques hydrologiques et biogéochimiques et, à l'aide d'un modèle de mélange, déterminer la contribution relative des eaux sources (coefficients de mélange) à chaque point de mesure, ceci de manière à expliquer 'au mieux' la distribution observée des traceurs océaniques (au sens des moindres carrés). En chaque point, le modèle résout un système d'équations linéaires de conservation des traceurs en minimisant les résidus de la façon suivante :

$$\begin{aligned} A_1.x_1 + A_2.x_2 + A_3.x_3 (+ \dots) - A_{\text{OBS}} &= R_A \\ B_1.x_1 + B_2.x_2 + B_3.x_3 (+ \dots) - B_{\text{OBS}} &= R_B \\ C_1.x_1 + C_2.x_2 + C_3.x_3 (+ \dots) - C_{\text{OBS}} &= R_C \dots \end{aligned} \quad (16)$$

A, B, C... sont les traceurs utilisés dans la définition des eaux sources 1, 2, 3... et de masses d'eau observés (OBS). Les inconnues (x), qui sont les coefficients de mélange des eaux sources, sont déterminés en minimisant les résidus (R) des traceurs A, B, C... En plus des équations de conservation, le modèle doit respecter deux autres contraintes : les coefficients de mélange sont positifs ou nuls ( $x \geq 0$ ) et aucune autre eau source ne rentre dans la composition des masses d'eau observées (conservation de la masse :  $\sum x = 1$ ).

Les eaux sources que nous avons identifiées pour déterminer la structure hydrologique de l'Océan Austral à la frontière Indien-Atlantique sont présentées dans le Tableau 5. Les eaux profondes Nord Atlantique et Nord Indienne (NADW-E et NIDW), qui pénètrent dans l'Océan Austral au niveau du bassin Est Atlantique et du bassin Indien, ont été définies par Broecker et al. (1985). L'Eau Indienne (IW) correspond aux eaux pauvres en oxygène et riches en sels nutritifs observées autour de 1500m dans l'Ouest du bassin Indien par Donohue et Toole (2003). Les eaux sources issues de l'Océan Austral sont l'Eau Profonde Circumpolaire (CDW), l'Eau d'Hiver (WW) et l'Eau du Plateau (ISW), formées soit dans la Mer de Weddell (Lindgren and Josefson, 1998 ; Hoppema et al., 1995, 1999 and 2002), soit dans la Baie de Prydz (Middleton and Humphries, 1989 ; Wong et al., 1998 ; Frew et al., 1995 ; Gibson and Trull, 1999).

*Tableau 5 : Caractéristiques des sources (eaux types) utilisées dans le modèle de mélange.*

Eaux types	Salinité	Température potentielle ( $\theta$ )	Oxygène ( $O_2$ )	PO =170PO <sub>4</sub> +O <sub>2</sub>
NADW-E	34,86	2,3	235	508
NIDW	34,72	1,7	172	564
IW	34,60	3,5	170	578
CDW / WDW	34,69	0,65	189	597
ISW / WW (Weddell)	34,60	-1,9	315	638
ISW / WW (Prydz)	34,60	-1,9	330	670

$\theta$  en °C et  $O_2$  et PO en  $\mu\text{mol/kg}$

La CDW n'est pas à proprement parlé une eau type puisqu'elle est issue du mélange entre les eaux profondes Atlantique, Indienne et Pacifique et des eaux profondes locales, comme l'Eau Profonde de Weddell (WDW), elles-mêmes formées à partir du mélange entre la CDW et les eaux de surface Antarctiques WW et ISW. Cependant, les caractéristiques que nous avons sélectionnées pour définir la CDW ont été mesurées dans les eaux circumpolaires les plus anciennes (CFCs faibles), où la contribution d'eaux de surface sous-saturées en oxygène doit être faible. L'Eau Antarctique de Fond (AABW) est issue de la rencontre d'eaux de fond formées localement, comme en Mer de Weddell (WSBW) ou dans la Baie de Prydz (PBBW). Les eaux de fond, qui sont les plus denses, sont formées par mélange entre les eaux de surface les plus froides (WW et ISW) et les eaux profondes elles-mêmes formées à partir de CDW, WW et ISW. C'est la raison pour laquelle nous n'avons pas fait intervenir AABW de manière explicite dans la définition des eaux sources.

Terme de référence ( $\Delta C_{\text{REF}}^0$ )

Le terme de référence ( $\Delta C_{\text{REF}}^0$ , équation 9b) est calculé dans la NADW qui s'est formée dans les hautes latitudes Nord avant de traverser tout le bassin Atlantique jusqu'au sud de l'Afrique où elle pénètre dans le bassin Indien. Ce choix est consistant avec la distribution des traceurs transitoires dans l'Océan Atlantique dans la région Sud-Ouest Indienne (e.g. Wallace et al., 1994 ; Meredith et al., 2001 ; Orsi et al., 2002), ainsi qu'avec les estimations antérieures de carbone anthropique (e.g. Gruber, 1998 ; Lee et al., 2003 ; Ríos et al., 2003 ).  $\Delta C_{\text{REF}}^0$  correspond à la différence entre le carbone préformé dans l'Atlantique Nord au moment de la formation de l'eau de référence ( $C^{0,\text{PI}}$ ) et au moment de l'observation ( $C^{0,\text{obs}}$ ).  $\Delta C_{\text{REF}}^0$  est donc par définition un nombre négatif qui nous donne une estimation du carbone anthropique total accumulé en surface dans l'Atlantique Nord au moment de l'observation, c'est-à-dire la concentration moyenne de carbone anthropique dans la NADW formée dans les années 90. Nous avons calculé  $\Delta C_{\text{REF}}^0$  en utilisant les données de DIC, TA et  $\text{O}_2$  acquises pendant la campagne CIVA 2, ainsi que les concentrations préformées estimées à partir des données de température et de salinité (équations 10, 14 et 15). La valeur moyenne  $\Delta C_{\text{REF}}^0 = -51 (\pm 3) \mu\text{mol/kg}$  est obtenue à partir des 76 échantillons collectés au cœur de l'eau de référence (NADW > 50%).

La méthode du carbone préformé présentée ici et que nous avons appliquée aux données CIVA 2 (Lo Monaco et al., 2005a), est celle décrite par Brewer (1978) et Chen et Millero (1979) et utilisée par Chen et collaborateurs (e.g. Chen, 1982 ; Poisson et Chen, 1987 ; Chen, 1993) puis par Körtzinger et al. (1998 et 1999). Cependant, les paramétrisations utilisées dans chacune de ces études peuvent être différentes (calcul des préformés, choix des rapports molaires et de l'eau de référence, utilisation d'un modèle de mélange).

Nous avons réalisé des tests de sensibilité pour étudier la réponse de la méthode à différentes paramétrisations. Ces analyses, qui sont présentées dans le Chapitre 3, ont montré que la méthode de back-calculation est particulièrement sensible au calcul de l'oxygène préformé par rapport à l'alcalinité préformée ou au choix des rapports molaires, ce qui montre la nécessité de prendre en compte le déséquilibre en oxygène des eaux de surface. La détermination de  $C^{0,PI}$  basée sur des estimations de DIC préformé est aussi une étape particulièrement délicate. En effet, elle nécessite de disposer de données de DIC suffisamment précises pour obtenir une bonne relation pour  $C^{0,obs}$  puisque l'erreur sur ce paramètre (de l'ordre 10  $\mu\text{mol/kg}$ ) se répercute directement sur les estimations de carbone anthropique. De plus, l'approche initiale pour estimer  $C^{0,PI}$  ne prend pas en compte le mélange des masses d'eau, le calcul du terme de référence étant alors fortement dépendant du choix de l'eau de référence. C'est sur ce point que la méthode de Chen a été le plus critiquée (e.g. Shiller, 1981 et 1982) et qui a conduit Gruber et al. (1996) à proposer une amélioration de la méthode de back-calculation basée sur l'utilisation du traceur quasi-conservatif  $\Delta C^*$ . Un schéma conceptuel des deux méthodes de back-calculation est présenté Figure 2.3.

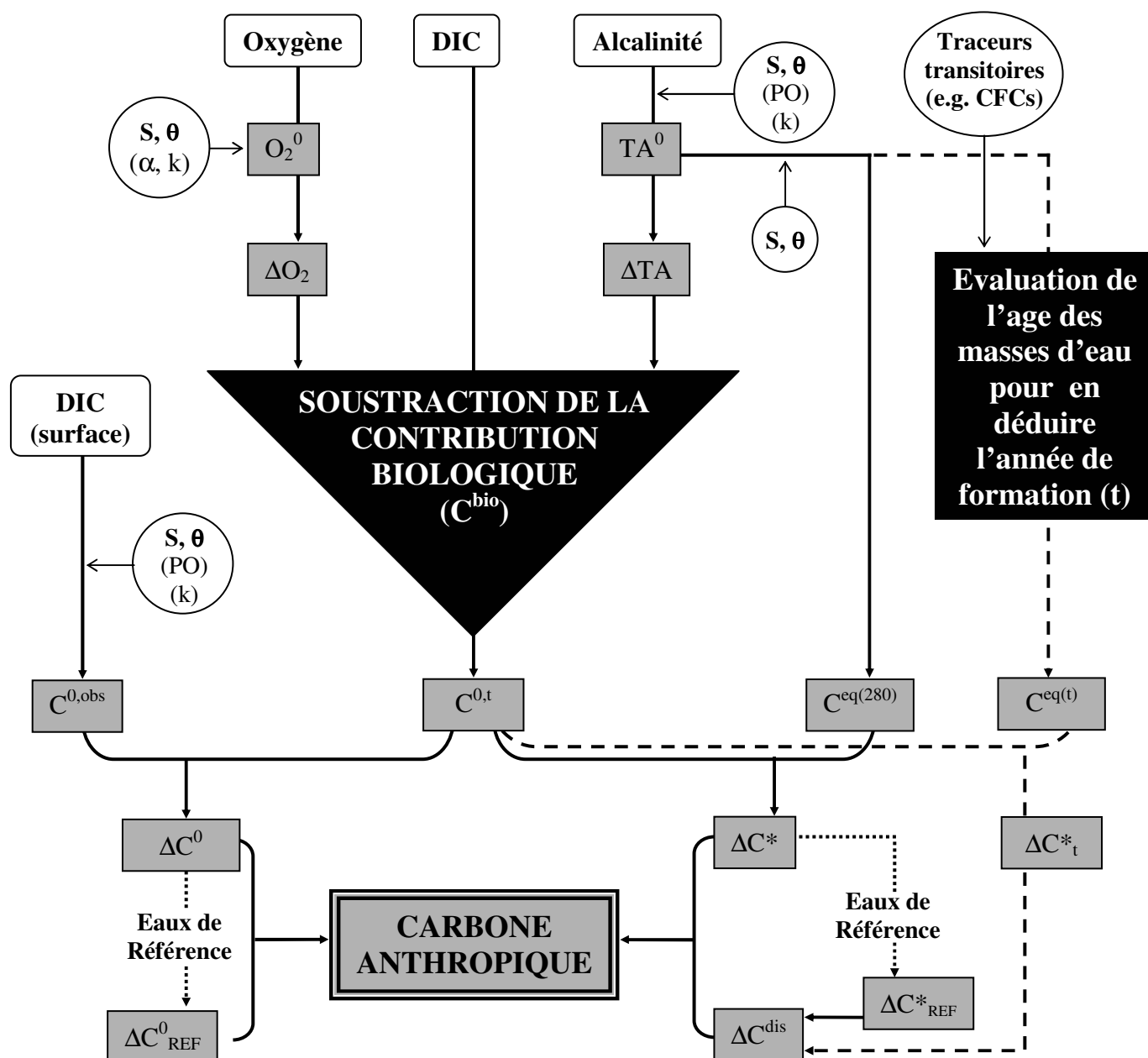
**BACK-CALCULATION****METHODE  $C^0$** **METHODE  $\Delta C^*$** 

Figure 2.3 : Schéma conceptuel des méthodes de back-calculation : la méthode du carbone préformé ( $C^0$ ), aussi appelée méthode de Chen, et la méthode du  $\Delta C^*$  aussi appelée méthode Gruber. Ces deux approches ont en commun la détermination de la contribution biologique ( $C^{bio}$ ) mais diffèrent pour déterminer le carbone préformé préindustriel.

### 3 - Méthode de Gruber ( $\Delta C^*$ )

#### a) Présentation de la méthode

La méthode de Gruber est construite sur la même base que la méthode de Chen, l'équation générale de back-calculation (équation 1, Figure 2.1). Seule la seconde étape du calcul a été modifiée par Gruber et al. (1996). Ainsi, la détermination de  $C^{0,PI}$  n'est plus basée sur le DIC préformé, mais sur un autre traceur du carbone, noté  $\Delta C^*$ , défini comme suit :

$$\Delta C^* = DIC - C^{bio} - C^{eq(280)} \quad (17)$$

$C^{eq(280)}$  désigne la concentration de DIC en équilibre avec l'atmosphère préindustrielle ( $pCO_2 = 280$  ppm) qui peut être calculée en fonction de la température, de la salinité et de l'alcalinité des eaux au contact de l'atmosphère pour une fugacité de  $CO_2$  de  $280 \mu atm$ .  $\Delta C^*$  représente la différence de carbone préformé entre le moment de la formation des eaux ( $C^{0,t} = DIC - C^{bio}$ ) et l'ère préindustrielle dans le cas où l'océan est en équilibre avec l'atmosphère ( $C^{eq(280)}$ ). On peut faire ici un parallèle avec le paramètre  $\Delta C^0$  défini dans la méthode de Chen, nombre négatif, qui représente la différence de carbone préformé entre le moment de la formation des eaux ( $C^{0,t}$ ) et le moment de l'observation ( $C^{0,obs}$ ).

Le traceur  $\Delta C^*$  porte en lui deux informations : l'accumulation de carbone anthropique et le déséquilibre air-mer de  $CO_2$  ( $\Delta C^* = C^{ant} + \Delta C^{dis}$ ). Gruber et al. (1996) ont démontré le comportement quasi-conservatif du traceur  $\Delta C^*$  qui augmente depuis la révolution industrielle, mais qui est conservé au cours des processus de mélange. Ainsi, sans l'invasion de carbone anthropique,  $\Delta C^*$  serait constant le long d'une isopycne si on considère que le transport isopycnal prévaut sur le mélange diapycnal.

### Contribution biologique ( $C^{bio}$ )

La contribution biologique ( $C^{bio}$ ) est estimée de la même manière que dans la méthode initiale (équations 4, 5 et 6). Ainsi, la correction pour la sous-saturation en oxygène des eaux de surface recouvertes par la glace peut aussi être appliquée à la méthode de Gruber (équation 10).

### Carbone préformé préindustriel ( $C^{0,PI}$ )

C'est à partir de là que les méthodes  $C^0$  et  $\Delta C^*$  divergent (Figure 2.3). Dans la méthode de Gruber, le carbone préformé préindustriel ( $C^{0,PI}$ ) est déterminé en corrigeant  $C^{eq(280)}$  pour le déséquilibre air-mer de  $CO_2$  ( $\Delta C^{dis}$ ). La formulation du carbone anthropique est telle que :

$$C^{ant} = DIC - C^{bio} - C^{eq(280)} - \Delta C^{dis} \quad (18)$$

On fait ici l'hypothèse que le déséquilibre air-mer de  $CO_2$  est stable dans le temps, mais varie dans l'espace. C'est-à-dire que  $\Delta C^{dis}$  est considéré comme constant le long d'une isopycne, mais varie d'une masse d'eau à une autre. Pour cette raison,  $\Delta C^{dis}$  est calculé le long de surfaces isopycnales, ce qui permet de s'affranchir en partie du problème de mélange des masses d'eau. L'amélioration apportée à la technique de back-calculation par Gruber et al. (1996) porte essentiellement sur la détermination de  $C^{0,PI}$  dans les eaux formées après la révolution industrielle, pour lesquelles  $\Delta C^{dis}$  est estimé de la façon suivante :

$$\Delta C^{dis} = C^{0,t} - C^{eq(t)} = \Delta C^*_t \quad (19)$$

$C^{0,t}$  est le DIC préformé au moment de la formation des eaux (t) déterminé par soustraction de la contribution biologique ( $C^{0,t} = DIC - C^{bio}$ ) et  $C^{eq(t)}$  est le DIC en équilibre avec l'atmosphère au temps t.  $C^{eq(t)}$  peut être calculé de la même manière que  $C^{eq(280)}$ , en fonction de la température, la salinité et l'alcalinité des eaux en surface pour une fugacité de  $CO_2$  notée  $fCO_2^{(t)}$ . Si le temps t est connu, par exemple à partir de l'âge des masses d'eau,  $fCO_2^{(t)}$  peut être déterminé en se basant sur des enregistrements historiques de  $CO_2$  atmosphérique (e.g. Keeling et Whorf, 1994) ou sur les données des carottes de glace (e.g. Neftel et al., 1994).



### Carbone anthropique ( $C^{\text{ant}}$ )

Les termes utilisés dans le calcul de  $C^{\text{ant}}$  sont identifiés Figure 2.2. Suivant la méthode de Gruber décrite ci-dessus, la formulation de  $C^{\text{ant}}$  peut être développée de la façon suivante :

$$C^{\text{ant}} = \Delta C^* - \Delta C^{\text{dis}} \quad (20)$$

$$\Delta C^* = \text{DIC} - 0,5 \cdot (\text{TA} - \text{TA}^0) + (\text{C}/\text{O}_2 + 0,5 \cdot \text{N}/\text{O}_2) \cdot (\text{O}_2^0 - \text{O}_2) - C^{\text{eq}(280)} \quad (20a)$$

$$\Delta C^{\text{dis}} = \text{DIC} - 0,5 \cdot (\text{TA} - \text{TA}^0) + (\text{C}/\text{O}_2 + 0,5 \cdot \text{N}/\text{O}_2) \cdot (\text{O}_2^0 - \text{O}_2) - C^{\text{eq}(t)} \quad (20b)$$

Pour les eaux formées pendant l'ère préindustrielle (eau de référence),  $C^{\text{eq}(t)} = C^{\text{eq}(280)}$ , ce qui implique que le traceur  $\Delta C^*$  calculé dans ces eaux est une estimation du déséquilibre air-mer de  $\text{CO}_2$  à l'époque préindustrielle ( $\Delta C^{\text{dis}} = \Delta C^*$  et par conséquent  $C^{\text{ant}} = 0$ ). La deuxième remarque qui découle de la formulation représentée ci-dessus est que  $C^{\text{ant}}$  pourrait être estimé en se basant directement sur le DIC à l'équilibre ( $C^{\text{ant}} = C^{\text{eq}(280)} - C^{\text{eq}(t)}$ ). Dans ce cas,  $C^{\text{ant}}$  dépend seulement de la température, la salinité et l'alcalinité des eaux en surface au temps  $t$  et de l'âge des masses d'eau déterminé en utilisant des mesures de traceurs transitoires comme les CFCs. Ce raccourci n'est cependant pas utilisé, la raison principale étant que l'erreur associée au calcul de l'âge de la masse d'eau se répercute directement sur  $C^{\text{ant}}$ . Dans le cas de l'équation 20, le terme de déséquilibre est moyenné le long d'une isopycne, ce qui permet de lisser ces erreurs. De plus, les données de traceurs transitoires étant généralement moins abondantes que les données de DIC, TA et  $\text{O}_2$ , l'utilisation d'un déséquilibre moyen permet d'obtenir une estimation de  $C^{\text{ant}}$  à chaque point de mesure biogéochimique.

### **b) Paramétrisations**

#### Oxygène et alcalinité préformés ( $\text{O}_2^0$ et $\text{TA}^0$ )

L'oxygène préformé ( $\text{O}_2^0$ ) est calculé selon l'équation 10, comme dans la méthode de Chen ( $\alpha=12\%$  et  $k=\text{ISW}+\text{WW}$ ). Nous avons aussi utilisé les mêmes rapports molaires, donnant  $\text{C}/\text{O}_2 + 0,5 \cdot \text{N}/\text{O}_2 = -0,73$  (Anderson et Sarmiento, 1994). Pour estimer l'alcalinité préformée ( $\text{TA}^0$ ), en revanche, nous avons souhaité utiliser la relation qui a été déterminée par Sabine et al.

(1999) à partir des données WOCE de l'Océan Indien. Dans ce cas une seule relation est utilisée, quelle que soit l'origine de la masse d'eau :

$$TA^0 = 0,0716.PO + 55,22.S + 378,1 \quad (21)$$

Nous verrons dans le chapitre suivant que les estimations de  $C^{ant}$  sont relativement peu sensibles au choix de la relation pour  $TA^0$  (équations 13 et 15 ou équation 21).

### DIC à l'équilibre ( $C^{eq}$ )

Le DIC en équilibre avec l'atmosphère peut-être exprimé en fonction de la température potentielle ( $\theta$ ), la salinité ( $S$ ), et l'alcalinité des eaux en surface ( $TA^0$ ). Gruber et al. (1996) ont déterminé la relation suivante pour une  $fCO_2$  de 280  $\mu atm$ , en utilisant les constantes de dissociation de Goyet et Poisson (1989), Dickson (1990), Dickson et Riley (1979a,b) et la solubilité de  $CO_2$  déterminée par Weiss (1974) :

$$C^{eq(280)} = 2072 - 8,982.(\theta - 9) - 4,931.(S - 35) + 0,842.(TA^0 - 2320) \quad (22)$$

Le DIC en équilibre avec l'atmosphère au moment de la formation des eaux ( $C^{eq(t)}$ ) peut être calculé de façon similaire après avoir déterminé  $fCO_2^{(t)}$  en se basant sur l'âge des masses d'eau.

L'âge apparent des eaux peut-être déterminé en utilisant l'information temporelle fournie par les traceurs transitoires comme les CFCs, l'hélium et le tritium ( $^3He/^3H$ ) ou le radium ( $^{228}Ra/^{226}Ra$ ). Les estimations de Gruber et al. (1996) et Gruber (1998) ont été obtenues en utilisant les mesures d'hélium et de tritium suivant la technique de Jenkins (1987) dans l'Atlantique Nord (campagnes TTO) et les mesures de CFC11 suivant la technique de Doney et al. (1997) dans l'Atlantique Sud (campagnes SAVE et Meteor), alors que Sabine et al. (1999), Sabine et al. (2002) et Lee et al. (2003) se sont basés sur les données de CFC12. Les CFCs étant mesurés de façon plus systématique que les autres traceurs transitoires, notamment pendant les campagnes WOCE, ils sont plus souvent employés. Doney et al. (1997) ont montré que, dans l'Atlantique Nord, les âges CFC12 et  $^3He/^3H$  s'accordent à  $\pm 1,7$  ans.

Terme de déséquilibre ( $\Delta C^{\text{dis}}$ )

Le déséquilibre air-mer de  $\text{CO}_2$  ( $\Delta C^{\text{dis}}$ ) calculé d'après l'équation 20b est moyenné le long d'une isopycne avant d'être soustrait aux estimations individuelles de  $\Delta C^*$  (équation 20a). Gruber et al. (1996) recommandent d'exprimer  $\Delta C^{\text{dis}}$  en fonction de la densité potentielle ( $\sigma_\theta$ ) pour être appliqué globalement dans l'équation 20. Dans cette étude nous avons utilisé les valeurs de déséquilibre estimées pour l'Océan Indien par Sabine et al. (1999) reportées dans le Tableau 6. On remarque que toutes les valeurs sont négatives, ce qui indique que l'océan est sous-saturé vis-à-vis du  $\text{CO}_2$  atmosphérique (équation 19).

La colonne d'eau est divisée en 28 intervalles de manière à obtenir une estimation de  $\Delta C^{\text{dis}}$  tous les 0,1 unité de densité. Pour les eaux les moins denses ( $\sigma_\theta < 27,25$ ), le terme de déséquilibre est égal au  $\Delta C^*_t$  moyen calculé pour chaque surface isopycnale.  $\Delta C^*_t$  est déterminé en se basant sur l'âge de la masse d'eau moyenné le long d'une isopycne. Pour les eaux les plus denses ( $\sigma_\theta > 27,50$ ),  $\Delta C^{\text{dis}}$  est le  $\Delta C^*$  moyen calculé dans la portion de l'isopycne ventilée avant la révolution industrielle (eau de référence) et extrapolé tout le long des surfaces isopycnales. L'eau de référence, est déterminée en se basant sur la présence ou l'absence de CFCs. Sabine et al. (1999) ont remarqué que  $\Delta C^{\text{dis}}$  reste relativement constant dans les eaux profondes et les eaux de fond ( $\sigma_\theta > 27,80$ ). La valeur moyenne  $-18,6 \mu\text{mol/kg}$  est donc utilisée pour les eaux les plus denses. Dans les eaux de densité intermédiaire ( $\sigma_\theta = 27,25$  à  $27,50$ ),  $\Delta C^{\text{dis}}$  est obtenu en faisant la moyenne des estimations obtenues des deux manières ( $\Delta C^*_{\text{REF}}$  et  $\Delta C^*_t$ ) afin d'assurer la continuité du terme de déséquilibre exprimé en fonction de  $\sigma_\theta$ .

En dehors des deux premiers intervalles de densité, les écarts types des estimation de  $\Delta C^{\text{dis}}$  sont relativement faibles par rapport à la moyenne, ce qui renforce l'hypothèse selon laquelle le transport des traceurs dans l'océan s'effectue essentiellement le long des isopycnes. Cependant, pour prendre en compte le mélange des masses d'eau de manière explicite, Sabine et al. (2002) ont proposé l'utilisation d'un modèle de mélange dans le calcul du déséquilibre (analyse OMP). Cette amélioration, testée par Sabine et al. (2002) pour les estimations dans le Pacifique, a aussi été utilisée par Lee et al. (2003) dans l'Atlantique.

Tableau 6 : Valeurs moyennes du déséquilibre air-mer de  $CO_2$  ( $\Delta C^{dis}$ ) dans les eaux de l'Océan Indien calculées par Sabine et al. (1999) à partir des données WOCE et INDIGO.

	Gamme de densité potentielle ( $\sigma_\theta$ )	$\Delta C^*_t$ moy. ( $\mu\text{mol/kg}$ )	Nb de points	$\Delta C^*_{REF}$ moy. ( $\mu\text{mol/kg}$ )	Nb de points	$\Delta C^{dis}$ moy. ( $\mu\text{mol/kg}$ )
1	25,95-26,05	$-1,3 \pm 0,88$	56	-	-	(1)
2	26,05-26,15	$-0,7 \pm 1,21$	42	-	-	(1)
3	26,15-26,25	$-3,4 \pm 0,65$	63	-	-	(1)
4	26,25-26,35	$-4,8 \pm 0,62$	61	-	-	(1)
5	26,35-26,45	$-5,6 \pm 0,48$	83	-	-	(1)
6	26,45-26,55	$-7,1 \pm 0,34$	103	-	-	(1)
7	26,55-26,65	$-7,2 \pm 0,32$	123	-	-	(1)
8	26,65-26,75	$-8,9 \pm 0,27$	152	-	-	(1)
9	26,75-26,85	$-9,1 \pm 0,23$	254	-	-	(1)
10	26,85-26,95	$-11,2 \pm 0,31$	209	-	-	(1)
11	26,95-27,00	$-12,2 \pm 0,35$	104	-	-	(1)
12	27,00-27,05	$-13,8 \pm 0,48$	92	-	-	(1)
13	27,05-27,10	$-15,2 \pm 0,40$	90	-	-	(1)
14	27,10-27,15	$-16,3 \pm 0,47$	84	-	-	(1)
15	27,15-27,20	$-17,1 \pm 0,51$	89	-	-	(1)
16	27,20-27,25	$-19,5 \pm 0,56$	74	-	-	(1)
17	27,25-27,30	$-19,7 \pm 0,98$	22	$-2,3 \pm 0,45$	42	$-8,3 \pm 1,13^{(3)}$
18	27,30-27,35	$-21,0 \pm 0,84$	19	$-4,0 \pm 0,49$	45	$-9,1 \pm 1,06^{(3)}$
19	27,35-27,40	$-22,5 \pm 1,25$	7	$-5,3 \pm 0,44$	72	$-6,8 \pm 0,69^{(3)}$
20	27,40-27,45	$-23,5 \pm 0,83$	10	$-7,1 \pm 0,26$	92	$-8,7 \pm 0,54^{(3)}$
21	27,45-27,50	$-25,0 \pm 1,65$	7	$-7,9 \pm 0,30$	98	$-9,0 \pm 0,51^{(3)}$
22	27,50-27,55	-	-	$-9,3 \pm 0,28$	93	(2)
23	27,55-27,60	-	-	$-10,7 \pm 0,28$	92	(2)
24	27,60-27,65	-	-	$-11,3 \pm 0,34$	125	(2)
25	27,65-27,70	-	-	$-13,0 \pm 0,36$	127	(2)
26	27,70-27,75	-	-	$-14,8 \pm 0,30$	184	(2)
27	27,75-27,80	-	-	$-15,3 \pm 0,24$	349	(2)
28	> 27,80	-	-	$-18,6 \pm 0,15$	629	(2)

(1) méthode des âges CFC12 ( $\Delta C^*_t$ ) ; (2) méthode de l'eau de référence ( $\Delta C^*_{REF}$ ) ; (3) méthode mixte (moyenne des deux méthodes pondérée par le nombre de points).

On notera aussi que l'utilisation des CFCs pour identifier les eaux formées avant la révolution industrielle peut être problématique pour les eaux profondes et les eaux de fond qui ne contiennent pas de CFCs, mais peuvent néanmoins contenir du carbone anthropique (eaux formées avant les années 1950). Si ces eaux sont utilisées dans le calcul de  $\Delta C^{\text{dis}}$ , le déséquilibre air-mer de  $\text{CO}_2$  sera sous-estimé (en valeur absolue), tout comme les estimations de  $C^{\text{ant}}$  qui en résultent. Pour cette raison, Holfort et al. (1998) ont préféré utiliser des données de  $\text{CCl}_4$  pour identifier l'eau de référence (voir aussi Wallace et al., 2001a). Ce choix repose sur le fait que l'halocarbène anthropique  $\text{CCl}_4$ , qui est présent dans l'atmosphère depuis le début du 20<sup>e</sup> siècle, a pénétré plus profondément dans l'océan que les CFCs, comme le montrent les mesures de traceurs réalisées dans l'Océan Atlantique le long de 19°S (Wallace et al., 1994) : des valeurs significatives de  $\text{CCl}_4$  sont détectées sur toute la colonne d'eau dans le bassin Ouest et dans les eaux de fond du bassin Est ( $>0,018 \text{ pmol/kg}$ ), alors que les CFCs sont inférieurs à la limite de détection dans les eaux profondes du bassin Ouest et dans les eaux profondes et de fond du bassin Est ( $<0,015 \text{ pmol/kg}$  sous 1000m).

Un schéma conceptuel de la méthode de Gruber ( $\Delta C^*$ ) est présenté Figure 2.3 en parallèle de la méthode de Chen ( $C^0$ ). Nous avons vu que ces deux méthodes sont fondées sur des principes biogéochimiques communs, comme l'oxygène à saturation, l'alcalinité préformée ou les rapports molaires. Elles sont par conséquent aussi basées sur un certain nombre d'hypothèses communes qui seront discutées plus loin (section 5). Ces dernières années, de nouvelles approches ont été envisagées pour déterminer la pénétration de carbone anthropique de façon directe, donnant ainsi naissance à une nouvelle génération de méthodes indépendantes, dont la méthode TrOCA présentée en détail dans la section qui suit et dont le principe est schématisé Figure 2.4.

#### 4 - Méthode TrOCA

##### a) Présentation de la méthode

La méthode développée par Touratier et Goyet (2004b) repose sur le traceur quasi-conservatif TrOCA (Traceur combinant Oxygène, Carbone inorganique dissous et Alcalinité). Touratier et Goyet (2004a) ont défini TrOCA de la façon suivante :

$$\text{TrOCA} = \text{O}_2 + 1,2.\text{DIC} - 0,6.\text{TA} \quad (23)$$

Ce traceur a été construit de la même manière que les traceurs conservatifs NO et PO (Broecker, 1974), en utilisant les rapports molaires mis en jeu dans les processus de dissolution des carbonates et reminéralisation de la matière organique (équations 2 et 3). Les coefficients associés au DIC et à l'alcalinité dans l'équation 23 sont basés sur les rapports  $\text{C/O}_2 = 123/-165$  et  $\text{N/O}_2 = 17,5/-165$  déterminés par Körtzinger (2001). L'introduction du DIC dans la définition de TrOCA en fait un traceur quasi-conservatif comme le traceur  $\Delta\text{C}^*$  de Gruber et al. (1996). Les propriétés du traceur TrOCA et sa distribution dans l'Océan Atlantique sont présentées par Touratier et Goyet (2004a). La distribution de TrOCA à la frontière Indien Atlantique, publiée par Lo Monaco et al. (2005b), sera reprise dans le Chapitre 3.

Le traceur TrOCA porte en lui une information spatiale liée à l'origine des masses d'eau et une information temporelle liée à l'invasion de carbone anthropique. Ces deux propriétés font de TrOCA un traceur idéal pour quantifier la pénétration de carbone anthropique dans l'océan. En effet, si l'oxygène et l'alcalinité ne varient pas à l'échelle décennale, les variations temporelles de TrOCA ( $\Delta\text{TrOCA}$ ) sont directement proportionnelles à l'accumulation de carbone anthropique ( $\Delta\text{DIC}$ ). L'accumulation totale de carbone anthropique ( $\text{C}^{\text{ant}}$ ) peut ainsi être déduite de l'augmentation de TrOCA depuis l'ère préindustrielle, de la façon suivante :

$$\text{C}^{\text{ant}} = (\text{TrOCA} - \text{TrOCA}^0) / 1,2 \quad (24)$$

Le rapport de proportionnalité  $\Delta\text{DIC}/\Delta\text{TrOCA} = 1/1,2$  utilisé dans la définition de TrOCA (équation 23) est obtenu en utilisant les rapports molaires déterminés par Körtzinger (2001) :  $\text{C/O}_2=123/-165$  et  $\text{N/O}_2=17,5/-165$  ( $\text{C/O}_2+0,5.\text{N/O}_2 = -0,8$ ). Néanmoins, la même valeur est obtenue en utilisant les rapports de Redfield et al. (1963) :  $\text{C/O}_2=106/-138$  et  $\text{N/O}_2=16/-138$ .

$\text{TrOCA}^0$  représente la valeur préindustrielle du traceur TrOCA. Touratier et Goyet (2004a) ont montré qu'il existe une bonne relation entre la distribution de TrOCA dans l'océan et la température potentielle ( $\theta$ ). Ceci les a amené à proposer d'utiliser cette relation pour prédire la valeur préindustrielle de TrOCA ( $\text{TrOCA}^0 = f(\theta)$ ). La relation qui relie TrOCA à la température en l'absence de carbone anthropique peut être déduite des données de DIC, TA,  $\text{O}_2$  et  $\theta$  prélevées dans des eaux formées avant la révolution industrielle (eaux profondes). La gamme de température dans cette eau de référence n'étant pas très étendue, il est nécessaire de déterminer la forme de la relation  $\text{TrOCA}^0 = f(\theta)$  en se basant sur des valeurs théoriques de TrOCA, ceci afin d'assurer la validité de la relation en dehors de la gamme de température de l'eau de référence. Le DIC théorique est calculé sur une large gamme de température (-2 à 30°C) en utilisant le programme de Lewis et Wallace (1998) avec une alcalinité et une fugacité de  $\text{CO}_2$  constantes ( $\text{DIC} = f(\theta)$ ). L'oxygène est lui aussi étroitement lié à la température. On peut ainsi utiliser la formulation de l'oxygène à saturation exprimé pour une salinité donnée ( $\text{O}_2 = f(\theta)$ ). La relation observée entre la température et les valeurs théoriques de TrOCA calculées en utilisant une alcalinité constante, le DIC théorique et l'oxygène à saturation correspond à une fonction exponentielle de la forme  $A \cdot \exp(-\theta/B)$  (Touratier et Goyet, 2004a).

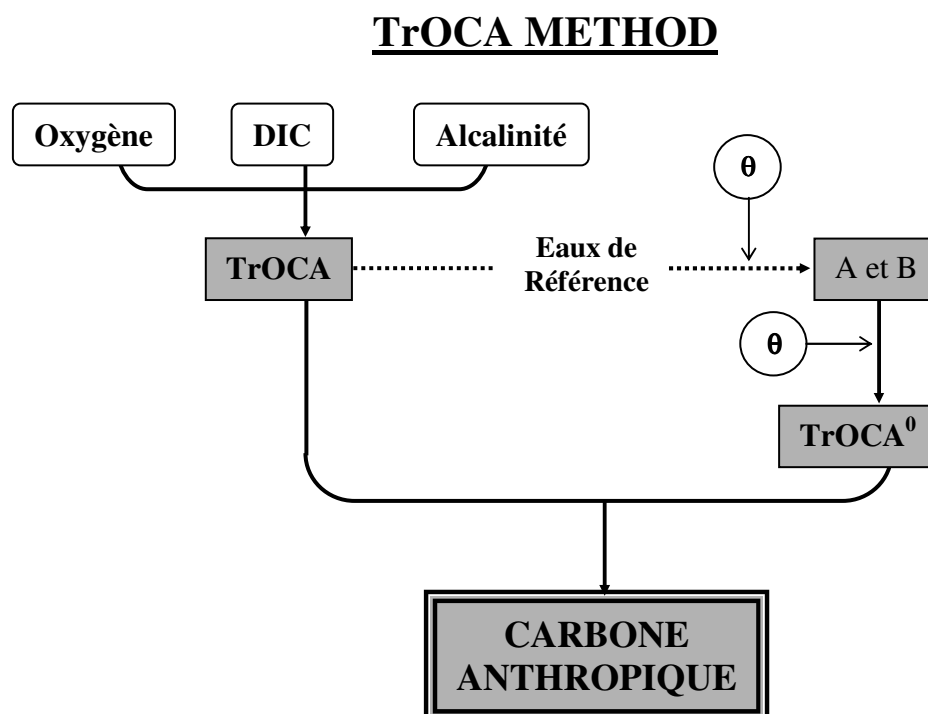


Figure 2.4: Schéma conceptuel de la méthode développée par Touratier et Goyet (2004b) basée sur le traceur TrOCA (Traceur Combinant Oxygène, Carbone inorganique dissous et Alcalinité, Touratier et Goyet, 2004a).

## b) Paramétrisations

Les paramètres  $A = 1505,04 (\pm 0,46)$  et  $B = 89,04 (\pm 1,50)$  utilisés par Touratier et Goyet (2004b) pour estimer  $\text{TrOCA}^0$  ont été obtenus à partir des données de DIC, TA,  $\text{O}_2$  (TrOCA) et de température ( $\theta$ ) prélevées dans les eaux profondes et les eaux de fond de l'Atlantique Sud ( $20^\circ\text{S}$ - $40^\circ\text{S}$ ,  $\theta < 2,5^\circ\text{C}$ ). Ces valeurs ont récemment été ré-évaluées en utilisant des données de l'Océan Indien où les eaux profondes sont plus anciennes que dans l'Atlantique. Les valeurs suivantes ont été obtenues pour  $\theta < 7^\circ\text{C}$  :  $A = 1500 (\pm 0,28)$  et  $B = 81,1 (\pm 0,34)$ . Cette seconde paramétrisation est proche de la précédente dans les eaux les plus froides (Figure 2.5), mais les paramètres A et B sont déterminés avec plus de précision. C'est donc ceux-ci que nous avons utilisés pour estimer  $\text{TrOCA}^0$ , donnant la relation suivante :

$$\text{TrOCA}^0 = 1500 \exp(-\theta/81,1) \quad (25)$$

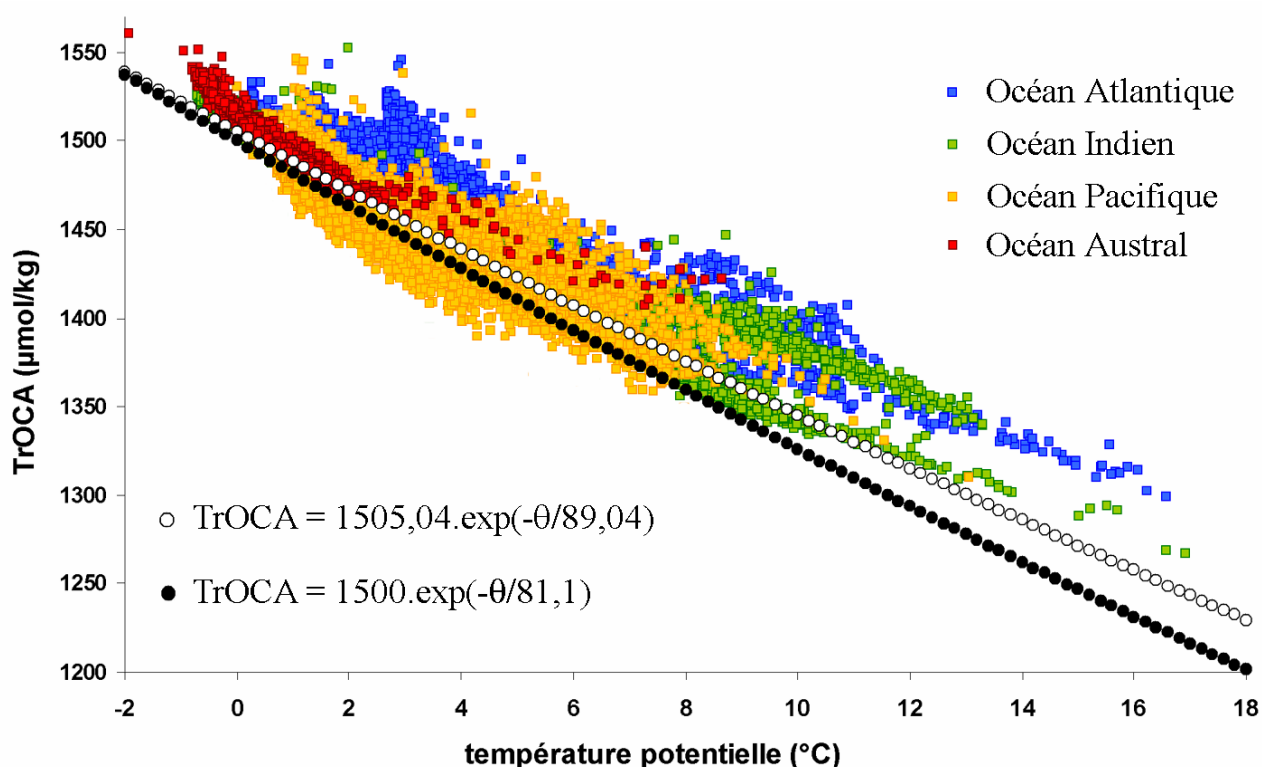


Figure 2.5 : Distribution de TrOCA (couleur) et  $\text{TrOCA}^0$  (noir et blanc) en fonction de la température potentielle ( $\theta$ ). Données globales WOCE (1990-2000).



On remarquera aussi que la seconde paramétrisation (équation 25) donne des prédictions de  $\text{TrOCA}^0$  plus faibles que celles obtenues avec la précédente, suggérant que cette dernière pourrait être biaisée par la présence de carbone anthropique dans les eaux profondes de l'Atlantique Sud. La confrontation des prédictions de  $\text{TrOCA}^0$  avec la distribution globale du traceur  $\text{TrOCA}$  montre que les valeurs préindustrielles  $\text{TrOCA}^0$  estimées en utilisant cette seconde paramétrisation correspondent aux plus faibles valeurs de  $\text{TrOCA}$  de l'océan mondial (Figure 2.5). Dans l'hémisphère Sud, les valeurs les plus faibles sont observées entre 1000 et 2000m de profondeur dans l'Océan Indien Est et le Pacifique Ouest et sont très proches des estimations de  $\text{TrOCA}^0$ . Dans l'hémisphère Nord,  $\text{TrOCA}$  est minimum dans le Pacifique Nord et parfois plus faible que  $\text{TrOCA}^0$ , ces eaux étant les plus anciennes de tout l'océan.

En combinant les équations 23, 24 et 25, on obtient la formulation suivante pour  $C^{\text{ant}}$  :

$$C^{\text{ant}} = \text{DIC} + 0,8 \cdot \text{O}_2 - 0,5 \cdot \text{TA} - \left( \frac{1500}{1,2} \right) \exp(-\theta/81,1) \quad (26)$$

La comparaison de l'équation 26 avec les équations 9 et 20 (méthodes  $C^0$  et  $\Delta C^*$ ), comme les Figures 1 et 2, illustrent la simplicité de la méthode  $\text{TrOCA}$  par rapport aux méthodes de back-calculation. Ceci constitue un avantage pratique qui est un des points forts de la méthode  $\text{TrOCA}$ . De plus, celle-ci fournit un moyen indépendant d'évaluer les estimations de  $C^{\text{ant}}$  obtenues à partir des méthodes  $C^0$  et  $\Delta C^*$  puisque la méthode  $\text{TrOCA}$  ne repose pas sur les mêmes principes que la technique de back-calculation, en particulier pour les problèmes de déséquilibre air-mer d'oxygène et de  $\text{CO}_2$ . Ainsi, si la méthode  $\text{TrOCA}$  s'avère être au moins aussi fiable que les méthodes  $C^0$  ou  $\Delta C^*$ , on préférera utiliser celle-ci plutôt que la technique de back-calculation. Cependant, la fiabilité de la méthode  $\text{TrOCA}$  n'a pas encore été testée au niveau mondial. En effet, la méthode  $\text{TrOCA}$  a déjà été testée dans tout le bassin Atlantique (Touratier et Goyet, 2004b) et discuté en comparaison avec les résultats obtenus par Gruber (1998), mais la seule comparaison directe au jour d'aujourd'hui a été réalisée dans l'Océan Austral par Lo Monaco et al. (2005b). Les résultats importants de cette étude seront repris dans le chapitre suivant. Auparavant, il est important de discuter les incertitudes liées à chacune des méthodes et d'évaluer l'erreur associée aux estimations de  $C^{\text{ant}}$  de manière à fixer une limite d'interprétation des résultats.

## 5 - Incertitudes et erreurs

### a) Discussion des incertitudes

#### Hypothèse de stationnarité

Les trois méthodes présentées reposent sur plusieurs hypothèses communes, parmi lesquelles l'hypothèse de stationnarité qui est à la base de toutes les méthodes directes de calcul du carbone anthropique ( $C^{ant}$ ). En effet, la définition du carbone anthropique repose elle-même sur une telle hypothèse puisque les estimations de  $C^{ant}$  représentent l'augmentation de DIC par rapport à sa distribution préindustrielle ( $DIC^{PI} = DIC - C^{ant}$ ). Pour déterminer  $DIC^{PI}$  en se basant sur des observations contemporaines, on doit considérer que l'océan opère à l'état stationnaire. Par exemple, dans le cas des méthodes de back-calculation,  $DIC^{PI}$  est tel que :

$$DIC^{PI} = C^{0,PI} + 0,5.(TA - TA^0) + 0,73.(O_2^0 - O_2) \quad (27)$$

Dans le cas de la méthode TrOCA la formulation de  $DIC^{PI}$  est la suivante :

$$DIC^{PI} = \frac{TrOCA^0}{1,2} + 0,5.TA - 0,8.O_2 \quad (28)$$

Dans les équations 27 et 28 on utilise des relations empiriques pour déterminer les préformés et  $TrOCA^0$  en fonction de traceurs océaniques tels que la température, la salinité ou les sels nutritifs. Or, si les processus dynamiques et biologiques ont évolué depuis l'ère préindustrielle, soit de façon naturelle ou plus probablement en réponse au changement climatique, les relations observées aujourd'hui pourraient ne pas être valables.

Les estimations de carbone anthropique sont ainsi obtenues en négligeant la variabilité naturelle du système océanique et les effets indirects de l'augmentation de  $CO_2$  atmosphérique puisque que l'on suppose que les mécanismes physiques et biogéochimiques sont restés constants après la révolution industrielle (formation d'eau, circulation océanique, proportions de mélange, formation de glace de mer, équilibres chimiques, production primaire et exportée, activité bactérienne...). On considère également que les échanges air-mer sont globalement constants,

notamment les flux de  $\text{CO}_2$  et  $\text{O}_2$ , mais aussi les échanges d'eau et de chaleur. Dans le contexte du réchauffement global responsable d'un bouleversement de tout le système climatique, l'hypothèse de stationnarité de l'océan apparaît peu plausible. Néanmoins, les variations observées ne sont pas forcément significatives pour le calcul du carbone anthropique si la variabilité décennale du système océanique est faible devant l'incertitude des estimations de carbone anthropique (l'erreur associée à  $\text{C}^{\text{ant}}$  est généralement de l'ordre de 5 à 10  $\mu\text{mol/kg}$ ).

### Rapports molaires

Une deuxième hypothèse commune aux trois méthodes et sur laquelle reposent aussi de nombreuses autres études concerne les rapports molaires  $\text{C/O}_2$  et  $\text{N/O}_2$  : on considère que les éléments C, O et N sont liés par des rapports fixes, c'est-à-dire constants dans l'espace et dans le temps (on rejoint ici l'hypothèse de stationnarité). Il existe des systèmes océaniques connus pour ne pas suivre la loi de Redfield, comme les zones de dénitrification, mais dans ces cas précis des corrections ponctuelles peuvent être apportées (e.g. Sabine et al., 1999). Différentes études ont montré que les rapports molaires peuvent aussi varier en fonction de la profondeur et avec l'invasion de  $\text{CO}_2$  anthropique (e.g. Körtzinger, 2001 ; Schneider et al., 2004). Selon Körtzinger (2001), le premier cas concerne essentiellement les rapports basés sur les phosphates qui présentent une variation verticale de 20-25% autour de la valeur moyenne de l'océan supérieur (200-1000m), alors que les rapports  $\text{C/O}_2$  et  $\text{N/O}_2$  qui sont utilisés ici présentent une dispersion verticale inférieure à 10% (comme le rapport  $\text{C/N}$ ). En revanche, tout les rapports sont concernés par les conséquences de l'augmentation de  $\text{CO}_2$  atmosphérique, de manière directe (augmentation du DIC) et/ou indirecte (variations climatiques).

Les rapports molaires publiés par Körtzinger (2001) et utilisés dans la définition de TrOCA ont été déterminés en éliminant le biais lié à la pénétration de carbone anthropique : les rapports basés sur le carbone ( $\text{C/O}_2$ ,  $\text{C/N}$ ,  $\text{C/P}$ ) sont obtenus après avoir soustrait le carbone anthropique des mesures de DIC. Mais ce n'est pas le cas des rapports publiés par Anderson et Sarmiento (1994) et utilisés dans la formulation de  $\text{C}^{\text{bio}}$  (back-calculation). Pourtant, le rapport  $\text{C/O}_2$  déterminé dans le dernier cas ( $117 \pm 14 / -170 \pm 10 \sim 0,69$ ) est plus proche du rapport  $\text{C/O}_2$  déterminé par Körtzinger (2001) après correction du DIC ( $123 \pm 10 / -165 \pm 15 \sim 0,75$ ) que du rapport  $\text{C/O}_2$  obtenu sans correction (entre 80/-165 et 100/-165, soit -0,49 à -0,61). Cet exemple montre que le rapport  $\text{C/O}_2$  a augmenté de manière significative depuis la révolution industrielle, mais l'incertitude liée à la détermination des rapports molaires étant plus importante, elle masque cette

évolution. On notera cependant que si la variabilité décennale des rapports molaires est encore trop faible pour détecter une évolution à grande échelle, ça ne devrait plus être le cas dans l'avenir (e.g. Arrigo et al., 1999 ; Schneider et al., 2004).

### Alcalinité

La troisième hypothèse sur laquelle sont basées les méthodes  $C^0$ ,  $\Delta C^*$  et TrOCA, mais aussi d'autres approches, concerne l'alcalinité que l'on considère constante dans le temps malgré l'invasion de  $CO_2$  anthropique. Cette hypothèse est basée sur le fait que l'océan de surface présente généralement un excès de carbonates par rapport au  $CO_2$ . Ainsi, l'augmentation de  $pCO_2$  ne devrait pas avoir de conséquence directe sur l'alcalinité de surface.

### Eau de référence

Une autre source d'incertitude commune aux trois méthodes repose sur l'utilisation d'une eau de référence pour estimer les valeurs préindustrielles des traceurs  $\Delta C^0$  et  $\Delta C^*$  ou déterminer les paramètres A et B utilisés pour TrOCA<sup>0</sup>. Cependant, dans la méthode  $\Delta C^*$  la référence est uniquement utilisée pour estimer  $C^{ant}$  dans les eaux les plus denses ( $\sigma_\theta > 27,2$ ) qui englobent les eaux profondes (CDW et NADW) et l'eau de fond (AABW). Le choix de l'eau de référence n'aura ainsi aucune influence sur les estimations de  $C^{ant}$  dans les eaux modales (SAMW et AAIW) pour lesquelles la méthode des âges CFC12 est utilisée. En revanche, pour les deux autres méthodes ( $C^0$  et TrOCA), le choix de la référence est primordial puisque c'est elle qui établit l'état initial de tout le système. Ainsi, si le niveau de référence est biaisé par la présence de carbone anthropique, soit parce que l'eau de référence choisie s'est formée après la révolution industrielle ou parce qu'elle s'est mélangée avec des eaux contaminées, toutes les valeurs de  $C^{ant}$  seront systématiquement sous-estimées.

### Mélanges des masses d'eau

Nous avons vu que c'est en grande partie le problème du mélange qui a conduit Gruber et al. (1996) à développer la méthode du  $\Delta C^*$ . Le modèle initial qui a été utilisé par Sabine et al. (1999) prend en compte de manière implicite le mélange isopycnal entre deux eaux sources (end-members). Pour prendre en compte le mélange de plusieurs eaux sources, Sabine et al. (2002)

ont proposé une version étendue de la méthode  $\Delta C^*$  qui inclue une analyse OMP (Optimum Multi-Parameter). L'analyse OMP a été utilisée pour affiner la prédiction du déséquilibre air-mer de  $\text{CO}_2$  en représentant le mélange de manière explicite, mais elle peut aussi être utilisée pour affiner la prédiction des concentrations préformées d'oxygène, d'alcalinité et de DIC (Lo Monaco et al., 2005a). Cependant, si l'analyse OMP permet de résoudre le problème de mélange associé au calcul du carbone anthropique, elle ne réduit pas forcément l'incertitude sur les estimations de  $C^{\text{bio}}$  et  $C^{0,\text{PI}}$  puisqu'elle représente une source d'erreur supplémentaire liée au choix et à la définition des eaux types. Ainsi, l'utilisation d'un modèle de mélange en complément de la technique de back-calculation peut être bénéfique à condition qu'il ne constitue pas lui-même une source d'incertitude plus importante.

### Paramétrisations

La paramétrisation des différents termes qui entrent dans la formulation des méthodes  $C^0$ ,  $\Delta C^*$  et TrOCA peut être une source d'erreur importante si elle n'est pas adaptée. Les relations utilisées pour estimer les concentrations préformées, l'âge des masses d'eau et  $\text{TrOCA}^0$  doivent donc être choisies judicieusement afin de ne pas introduire de biais systématique dans le calcul de  $C^{\text{ant}}$ . Pour les relations de surface (préformés), une attention particulière doit être portée à la saisonnalité des propriétés océaniques (DIC, alcalinité, température, sels nutritifs).

### **b) Evaluation des erreurs**

Au cours de la présentation des méthodes et de la discussion des incertitudes qui leurs sont associées, nous avons vu que certaines hypothèses apparaissent réalistes, alors que d'autres constituent une source d'erreur potentielle pour le calcul du carbone anthropique. Les erreurs introduites à chaque étape du calcul, qui peuvent être de nature aléatoire ou systématique, se répercutent sur les estimations de  $C^{\text{ant}}$ , le plus souvent de manière additive.

### Minimisation des erreurs

Les erreurs aléatoires peuvent être minimisées en utilisant des mesures de bonne qualité et des prédictions aussi précises que possible. On remarque cependant que les différentes composantes du calcul ne vont pas avoir le même impact sur les estimations de  $C^{\text{ant}}$ . Dans la méthode de Chen

par exemple, l'alcalinité préformée ( $TA^0$ ) est multipliée par 0,5 et l'oxygène préformé par 0,73, ce qui n'est pas le cas du carbone préformé ( $C^{0,obs}$ ) dont l'erreur se répercute directement sur  $C^{ant}$  et qui doit donc être déterminé avec beaucoup de précaution. Le choix de la relation utilisée pour  $TA^0$  n'a en revanche que peu d'impact sur  $C^{ant}$ , la contribution biologique ( $C^{bio}$ ) étant bien plus sensible à la consommation d'oxygène ( $O_2^0 - O_2$ ) qu'à l'augmentation d'alcalinité ( $TA - TA^0$ ) comme le montrent les tests de sensibilité présentés dans le Chapitre 3. Le problème du déséquilibre air-mer d'oxygène ne doit donc pas être négligé.

Un moyen de réduire les erreurs systématiques et qui est employé dans les trois méthodes, est l'utilisation d'une eau de référence. En effet, le fait de soustraire les prédictions issues d'une référence quelle qu'elle soit ( $\Delta C_{REF}^0$ ,  $\Delta C_{REF}^*$ ,  $\Delta C_t^*$  ou  $TrOCA^0$ ) peut permettre d'éliminer totalement ou partiellement d'éventuelles erreurs systématiques. Par exemple dans le cas du déséquilibre air-mer d'oxygène, l'utilisation de la NADW comme eau de référence ne permet pas d'éliminer l'erreur systématique associée à la sous-saturation des eaux de surface aux hautes latitudes Sud ( $\alpha=12\%$ ). Par contre, l'erreur systématique associée à la sous-saturation des eaux de surface de l'Atlantique Nord ( $\sim 5\%$ ) et pour laquelle nous n'avons pas proposé de correction, est en grande partie éliminée par l'utilisation de la référence (totalement si la sous-saturation des eaux est restée constante depuis l'ère préindustrielle). Les rapports molaires qui sont une source d'incertitude importante peuvent également être à l'origine d'erreurs systématiques, ou plutôt de différences systématiques relatives au choix des rapports molaires, mais celles-ci sont aussi éliminées totalement ou partiellement grâce à l'utilisation d'une eau de référence. On notera que dans le cas de la méthode de Gruber, deux références différentes sont utilisées en fonction de la densité de la masse d'eau considérée : une référence préindustrielle pour les eaux profondes et les eaux de fond ( $\Delta C_{REF}^*$ ) et une référence 'contaminée' pour les eaux moins denses ( $\Delta C_t^*$ ). De plus, le terme de référence est moyenné le long d'une isopycne (ou portion de l'isopycne dans le cas de  $\Delta C_{REF}^*$ ) avant d'être soustrait à chaque point de mesure de même densité. Ces deux particularités sont le point fort de la méthode du  $\Delta C^*$ . En effet, si la référence préindustrielle est biaisée par la présence de carbone anthropique, les estimations de  $C^{ant}$  seront sous-estimées dans les eaux denses, mais cela n'aura aucune incidence sur les estimations obtenues dans l'océan supérieur. De même, si une des valeurs de  $\Delta C_t^*$  est mauvaise, par exemple en raison d'une erreur sur l'âge de la masse d'eau, seules les estimations de  $C^{ant}$  obtenues sur la même isopycne seront affectées. Dans le cas des méthodes  $C^0$  et  $TrOCA$ , le terme de référence contrôle l'ensemble des estimations. Néanmoins, alors qu'une valeur unique est utilisée dans la méthode de Chen

( $\Delta C^0_{REF}$ ), le terme de référence  $TrOCA^0$  est lui dépendant de la température, ce qui le rend plus efficace pour lisser les erreurs liées à l'origine des masses d'eau, comme dans le cas de la méthode de Gruber.

L'utilisation d'un niveau de référence présente un avantage certain, mais ne résout pas tout. Plusieurs précautions doivent donc être prises pour éviter un biais systématique et ainsi minimiser l'incertitude sur  $C^{ant}$ . Nous avons vu que le choix de l'eau de référence est primordial pour les trois méthodes (même si ça n'a d'impact que dans les eaux les plus denses pour la méthode du  $\Delta C^*$ ). Dans le cas des méthodes  $C^0$  et  $\Delta C^*$ , l'oxygène à saturation doit être corrigé si les eaux de surface présentent un déséquilibre systématique. D'autres mécanismes peuvent aussi être pris en compte si nécessaire, comme la correction proposée par Sabine et al. (1999) pour les zones de dénitrification. Pour la méthode TrOCA, les mêmes rapports molaires doivent impérativement être utilisés pour TrOCA et  $TrOCA^0$ . Ainsi si on utilise la paramétrisation donnée dans l'équation 25, TrOCA doit être formulé comme dans l'équation 23 et le rapport de proportionnalité  $\Delta DIC/\Delta TrOCA$  doit être 1/1,2. Enfin, une attention toute particulière doit être apportée à la paramétrisation des termes  $TA^0$ ,  $C^{0,obs}$ ,  $C^{eq}$  et  $TrOCA^0$  qui doivent refléter l'origine des masses d'eau. Les relations doivent être adaptées et les prédictions suffisamment précises pour assurer la fiabilité des estimations de carbone anthropique. On notera cependant que le calcul de  $C^{ant}$  est plus particulièrement sensible à la paramétrisation des termes liés au carbone ( $C^{0,obs}$ ,  $C^{eq}$  et  $TrOCA^0$ ) et relativement peu à celle de l'alcalinité préformée ( $TA^0$ ).

### Propagation des erreurs aléatoires

Si on considère que les principales sources d'erreur systématique ont été écartées (ou éliminées grâce à la référence), l'incertitude sur les estimations de  $C^{ant}$  peut être estimée pour chacune des méthodes en se basant sur la précision des mesures et des relations prédictives (e.g. Tableau 7). On remarque que les erreurs sur la température et la salinité mesurées par la sonde CTD peuvent être négligées et celles liées aux rapports molaires, au déséquilibre d'oxygène ( $\alpha$ ) et aux coefficients de mélange (ISW+WW et NADW) sont regardées comme des erreurs systématiques. L'erreur statistique, qui représente une limite supérieure, pourrait être calculée sur le modèle de Gruber et al. (1996). Mais une estimation plus réaliste est obtenue avec un modèle de propagation des erreurs aléatoires, dont le principe est d'utiliser les erreurs associées à chaque paramètre pour perturber le calcul de  $C^{ant}$  de manière aléatoire. Sur la base des données CIVA2,

en considérant les erreurs reportées dans le Tableau 7, nous avons calculé une erreur comprise entre 3 et 6  $\mu\text{mol/kg}$  (écart-type moyen de  $C^{\text{ant}}$  après 100 perturbations).

Tableau 7 : Erreurs de mesure des traceurs biogéochimiques (données CIVA2) et erreurs aléatoires associées aux relations prédictives intervenant dans le calcul du carbone anthropique.

mesures			prédictions						
O <sub>2</sub>	TA	DIC	O <sub>2</sub> <sup>sat</sup>	TA <sup>0</sup>	C <sup>0,obs</sup>	TA <sup>0</sup> <sub>REF</sub>	C <sup>0,obs</sup> <sub>REF</sub>	$\Delta C^{\text{dis}}$	TrOCA <sup>0</sup>
0,3	1,9	1,9	4,6	5,5	6,3	8,1	9,1	3,0	1,6

(en  $\mu\text{mol/kg}$  à l'exception des CFCs exprimés en  $\text{pmol/kg}$ )



---

## CHAPITRE 3 :

# PENETRATION DU CARBONE ANTHROPIQUE

# DANS L'OCEAN AUSTRAL A LA FRONTIERE

# INDIEN-ATLANTIQUE (SECTION WOCE I6)

---

INTRODUCTION	93
<b>A - <u>DISTRIBUTION DU CARBONE ANTHROPIQUE</u></b>	<b>100</b>
<b>1 - <u>Résultats de la méthode de Chen (<math>C^0</math>)</u></b>	<b>102</b>
a) Distribution du carbone anthropique	102
b) Etude de sensibilité	104
c) Discussion	109
<b>2 - <u>Comparaison de trois méthodes directes : <math>C^0</math>, <math>\Delta C^*</math> et TrOCA</u></b>	<b>113</b>
<b>3 - <u>Evaluation des résultats du modèle OPA-PISCES</u></b>	<b>119</b>
a) Présentation du modèle et forçages	119
b) Distribution à 30°E	121
c) Discussion	123
<b>B - <u>INVENTAIRES DE CARBONE ANTHROPIQUE</u></b>	<b>129</b>
<b>1 - <u>Inventaires de carbone anthropique déduits des observations</u></b>	<b>129</b>
<b>2 - <u>Inventaires de carbone anthropique déduits du modèle OPA-PISCES</u></b>	<b>132</b>
CONCLUSION	133



### **INTRODUCTION**

Une étude de comparaison de plusieurs modèles globaux océan-carbone réalisée dans le cadre du Projet OCMIP (Ocean Carbon Model Intercomparison Project) a montré que les résultats des modèles convergent en ce qui concerne le flux global de CO<sub>2</sub> anthropique dans l'océan et l'inventaire total de carbone anthropique, mais les structures régionales de l'invasion de CO<sub>2</sub> anthropique en surface et sa répartition dans l'océan intérieur peuvent présenter des différences importantes (Orr et al., 2001). C'est particulièrement vrai aux hautes latitudes Sud en raison de la difficulté à représenter les processus océaniques associés à la dynamique des glaces pour des modèles qui ne sont pas couplés à un modèle de glace de mer. En effet, dans ces régions les échanges air-mer et les mécanismes dynamiques qui conduisent à la ventilation de l'océan profond sont fortement dépendant de la formation et du retrait de la glace de mer qui exerce ainsi un contrôle important sur les flux de CO<sub>2</sub> et sur l'entraînement de carbone anthropique en profondeur.

Les processus de formation d'eau dense qui s'opèrent tout autour du continent Antarctique constituent un maillon essentiel de la circulation thermohaline, tout comme la remontée des eaux profondes et la formation d'eaux modales aux hautes et moyennes latitudes Sud. L'Océan Austral est ainsi une région clé pour les échanges de CO<sub>2</sub> à l'interface air-mer et pour le transport de carbone anthropique dans l'océan intérieur. Or ces mécanismes sont de première importance dans le contexte du réchauffement global. Il est donc essentiel de réduire les incertitudes des modèles océan-carbone dans le Sud, ceux-ci étant intégrés à des modèles plus complexes couplant les différents compartiments du système climatique (océan, atmosphère, biosphère terrestre et cryosphère) utilisés pour prédire le réchauffement futur et le comportement de l'océan dans un système perturbé par l'activité humaine. Pour assurer la fiabilité des prédictions, chaque composante du modèle climatique doit d'abord être validée séparément.

Une première validation des modèles couplés océan-carbone est généralement réalisée en comparant les estimations du modèle avec des mesures de traceurs transitoires (e.g. Dutay et al., 2002). Les traceurs transitoires comme les fréons (chlorofluoromethanes : CFCs) ou le tetrachloride de carbone (CCl<sub>4</sub>) fournissent une information utile pour identifier et suivre les eaux récemment ventilées, mais leur distribution ne peut pas être directement assimilée à celle du carbone anthropique. La validation des modèles océaniques au niveau quantitatif doit donc

nécessairement passer par la comparaison avec les résultats des méthodes directes. Or les estimations de carbone anthropique basées sur l'observation présentent aussi de fortes incertitudes aux hautes latitudes Sud. En effet, de nombreuses études ont montré une très faible accumulation de carbone anthropique dans la Zone Antarctique, au sud de 50°S (e.g. Poisson et Chen, 1987 ; Gruber 1998 ; Sabine et al., 1999 ; Hoppema et al., 2001). Mais ces résultats sont en contradiction avec la distribution des traceurs transitoires dans l'Océan Austral, comme les CFCs mesurés au cours de la plupart des campagnes WOCE (Figures 3.1 à 3.3).

Les mesures de fréons réalisées au cours des années 90 dans le cadre du Programme WOCE montrent une distribution très similaire dans les différents secteurs de l'Océan Austral. On remarque toutefois certaines particularités liées à la dynamique régionale. Aux moyennes latitudes, la pénétration des CFCs est plus profonde, jusqu'à 2000m, au sud de l'Afrique (I06/CIVA2) et au Sud de l'Australie (I09S et SR03) en relation avec une dynamique active associée au Courant des Aiguilles, au Courant de Leuwin et au Courant Est Australien (Figure 3.3c, e, f). Les CFCs se sont aussi accumulés dans les eaux antarctiques profondes et de fond (CDW et AABW) tout autour du continent. On notera cependant que le signal anthropique est particulièrement marqué le long de la pente continentale de la péninsule Antarctique dans l'ouest de la Mer de Weddell (S04, Figure 3.2) et à l'ouest de la Baie de Prydz (I06), de la Terre Adélie (I09S) et de la Mer de Ross (SR03) (Figure 3.3c, f, g). Un autre noyau d'eau de fond riche en CFCs est détecté au nord de la Mer de Weddell, vers 60°S, marquant l'extension vers le nord de la gyre de Weddell (A23, Figure 3.3a). Les CFCs observés dans les eaux de fond tout autour du continent Antarctique ont été entraînés en profondeur lors du plongement des eaux denses formées aux hautes latitudes en relation avec la formation de glace de mer : le refroidissement hivernal des eaux de surface antarctiques et l'augmentation de salinité engendrée par la formation des glaces augmentent la densité des eaux de surface qui sont alors susceptibles de plonger pour se mélanger aux eaux sous-jacentes. Lorsque la masse d'eau ainsi formée est suffisamment dense, elle s'écoule le long de la pente continentale pour rejoindre et ainsi alimenter l'Eau Antarctique de Fond (AABW) (Gordon, 1971). Plusieurs sites de formation d'eaux de fond ont été identifiés tout autour du continent. Les plus importants en terme de production d'eau sont la Mer de Weddell et la Mer de Ross, mais d'autres sites peuvent aussi apporter une contribution significative à la production d'AABW, comme la Baie de Prydz ou la Terre Adélie (Figure 3.1).

Puisque les CFCs introduits dans l'atmosphère dans la seconde partie du 20<sup>e</sup> siècle se sont déjà accumulés dans le fond de l'Océan Austral, on s'attend à trouver des quantités non négligeables de carbone anthropique, le CO<sub>2</sub> étant rejeté massivement dans l'atmosphère depuis plus de deux siècles. Or, la plupart des estimations déduites des modèles ou basées sur les observations présentent une faible accumulation de carbone anthropique au sud de 50°S, à l'exception de résultats obtenus récemment à partir des données SR03 qui montrent une accumulation significative de carbone anthropique le long de la pente Antarctique (McNeil et al., 2001 ; Sabine et al., 2002). En se basant sur la distribution des CFC-11, on s'attendrait à obtenir un résultat similaire au niveau d'autres sites de formation d'eau de fond, comme la Mer de Weddell et la Baie de Prydz. Il apparaît ainsi nécessaire de réévaluer les inventaires de carbone anthropique dans l'Océan Austral pour les rendre cohérents avec les inventaires d'autres traceurs transitoires et de réviser les bilans contemporains de carbone en conséquence.

Dans ce chapitre, qui a pour objectif de réconcilier les estimations de carbone anthropique de l'Océan Austral avec les mesures de CFCs, nous explorerons les résultats obtenus le long de 30°E par différentes méthodes de calcul du carbone anthropique, diagnostiques (méthodes C<sup>0</sup>, ΔC\* et TrOCA) ou prognostique (modèle OPA-PISCES). Dans un premier temps, nous nous intéresserons à la distribution du carbone anthropique qui sera comparée à la distribution des CFCs et discutée en relation avec la littérature. Dans une seconde partie, nous présenterons et discuterons les inventaires de carbone anthropique obtenus par les différentes méthodes de calcul.

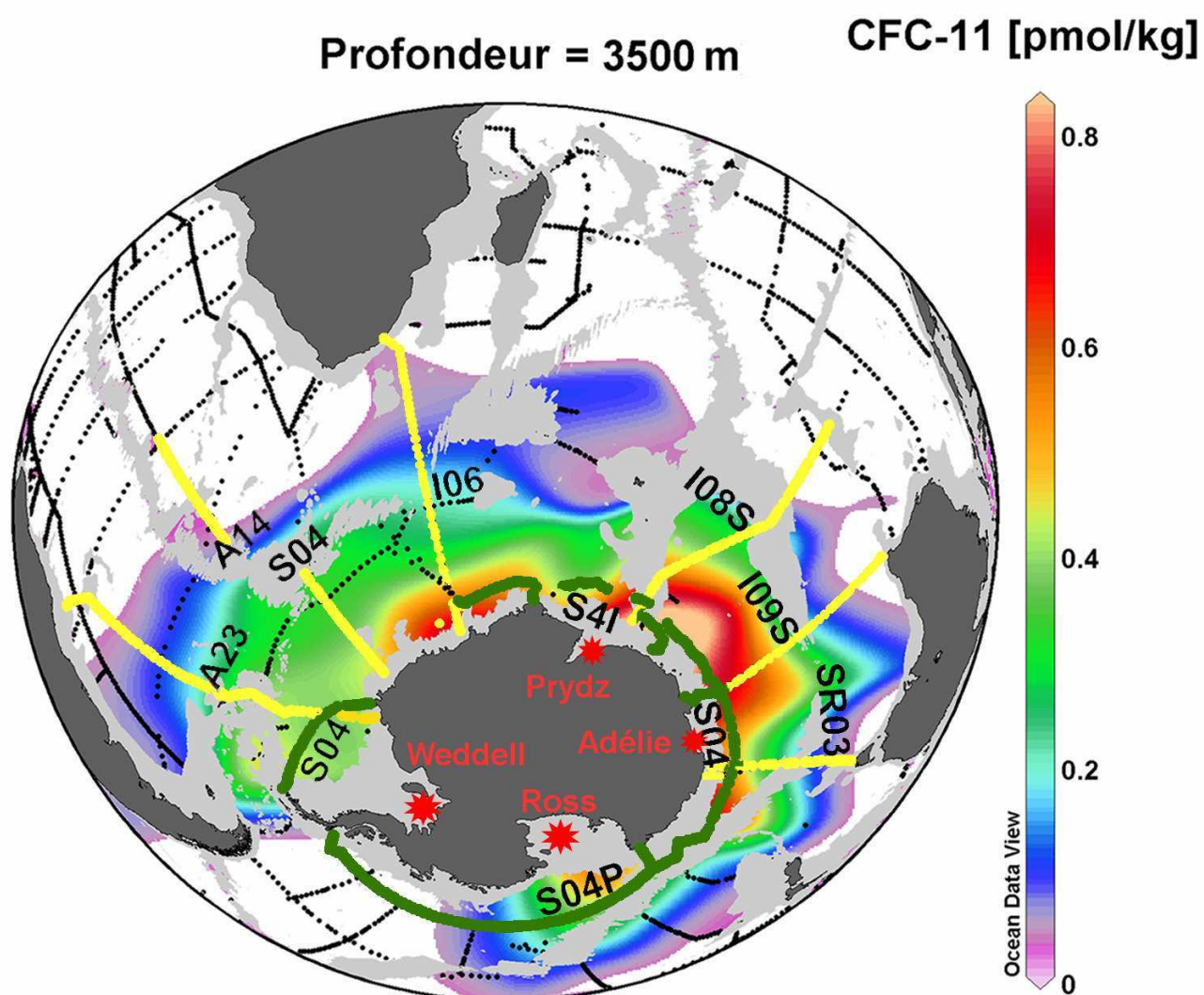


Figure 3.1 : Distribution des CFC11 à 3500m de profondeur obtenue à partir des données WOCE (sections identifiées sur la carte). Les régions de formation d'Eau de Fond sont indiquées en rouge.

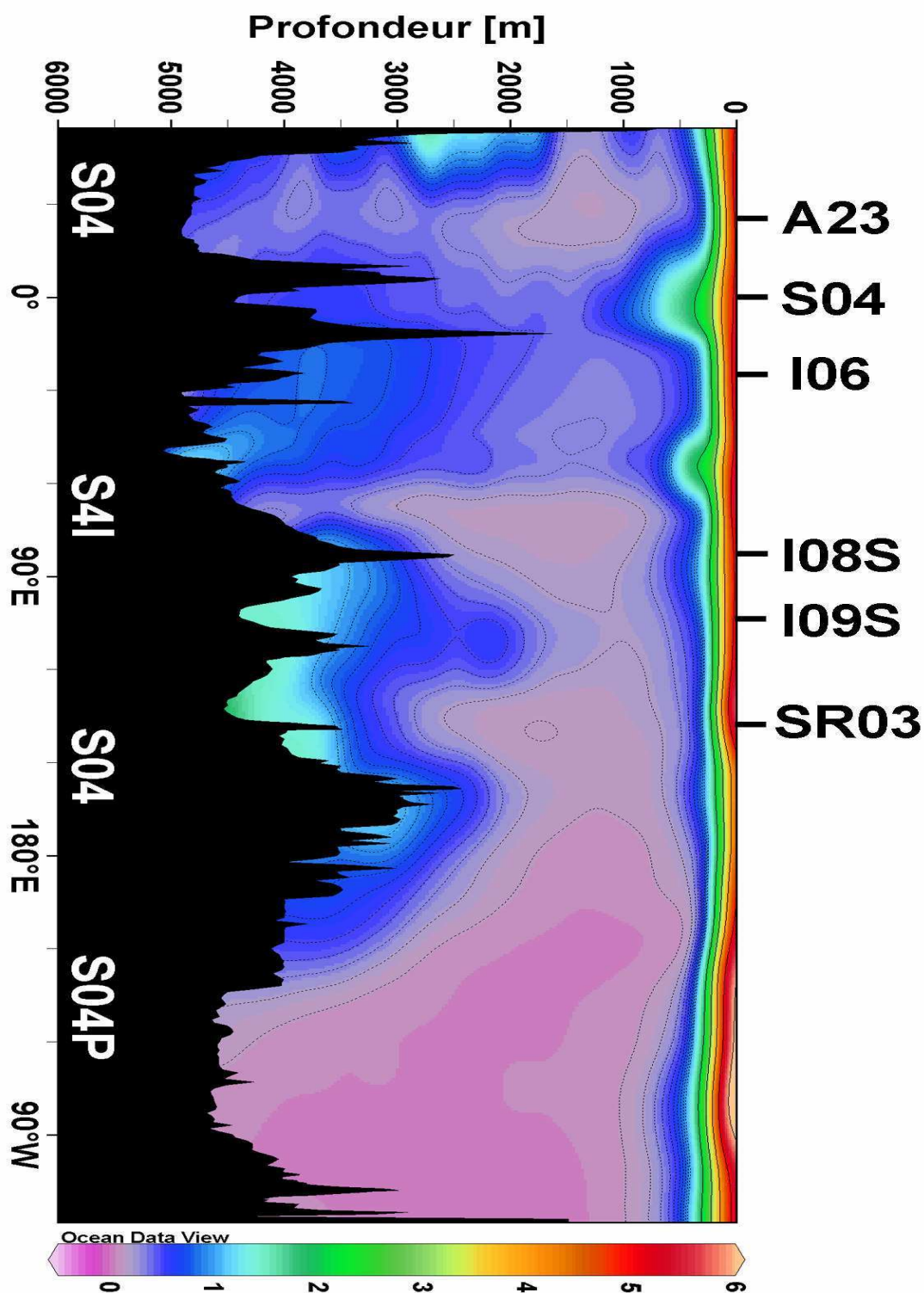


Figure 3.2 : Distribution zonale des CFC11 le long de sections WOCE réalisées vers 65°S (S04, S4I et S4P), de la Mer de Weddell dans le secteur Atlantique (à l'est de la Péninsule Antarctique) vers la Baie de Prydz (70-75°E), la Terre Adélie (140°E) et la Mer de Ross (180°E), pour finir dans le secteur Est Pacifique (à l'ouest de la Péninsule Antarctique).



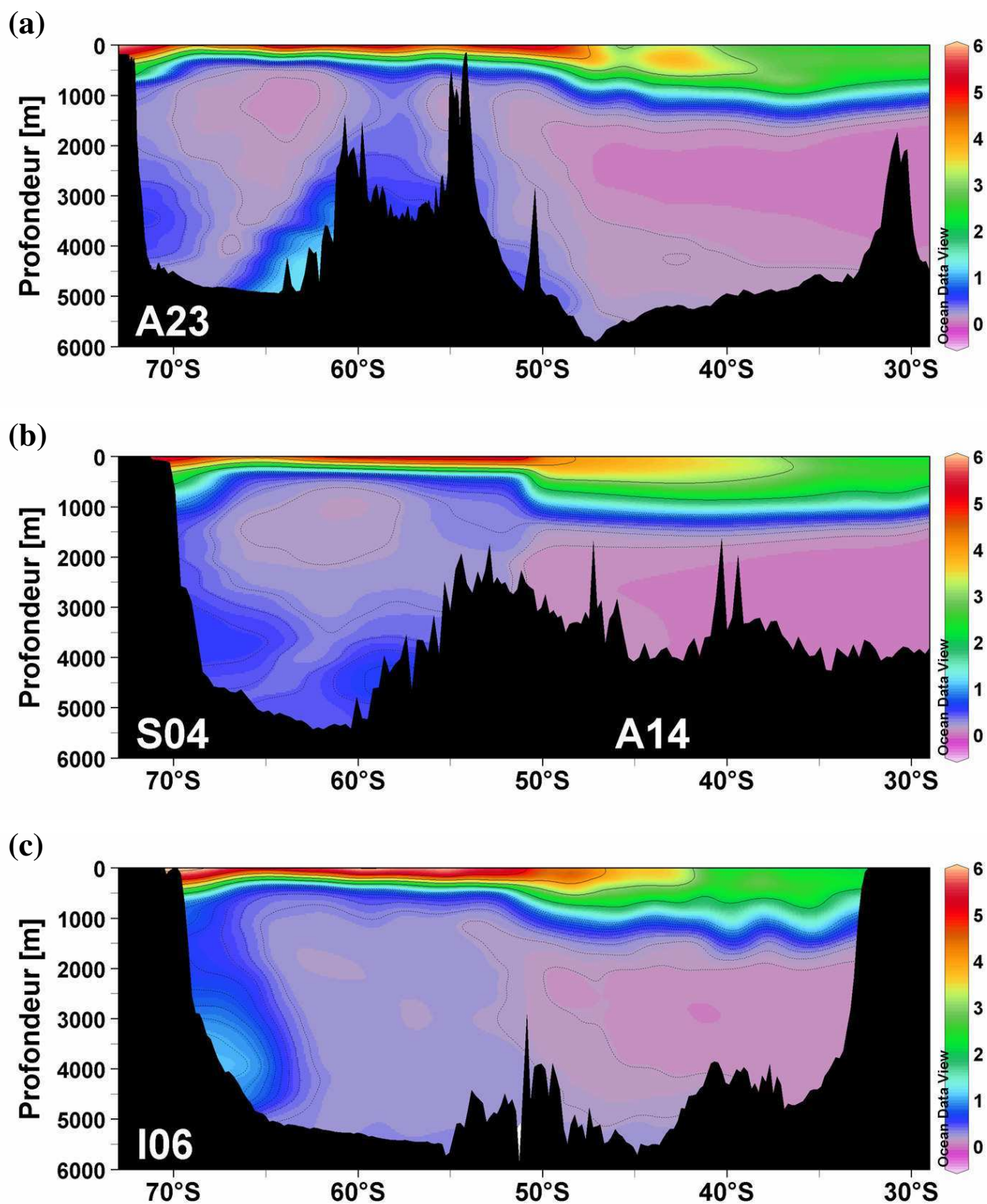


Figure 3.3 : Distributions méridiennes des CFC11 dans l'Océan Austral le long de sections WOCE réalisées dans l'Atlantique Sud (a, b), à la frontière Indien-Atlantique (c), dans l'Indien Sud (d, e) et à la frontière Indien-Pacifique (f).



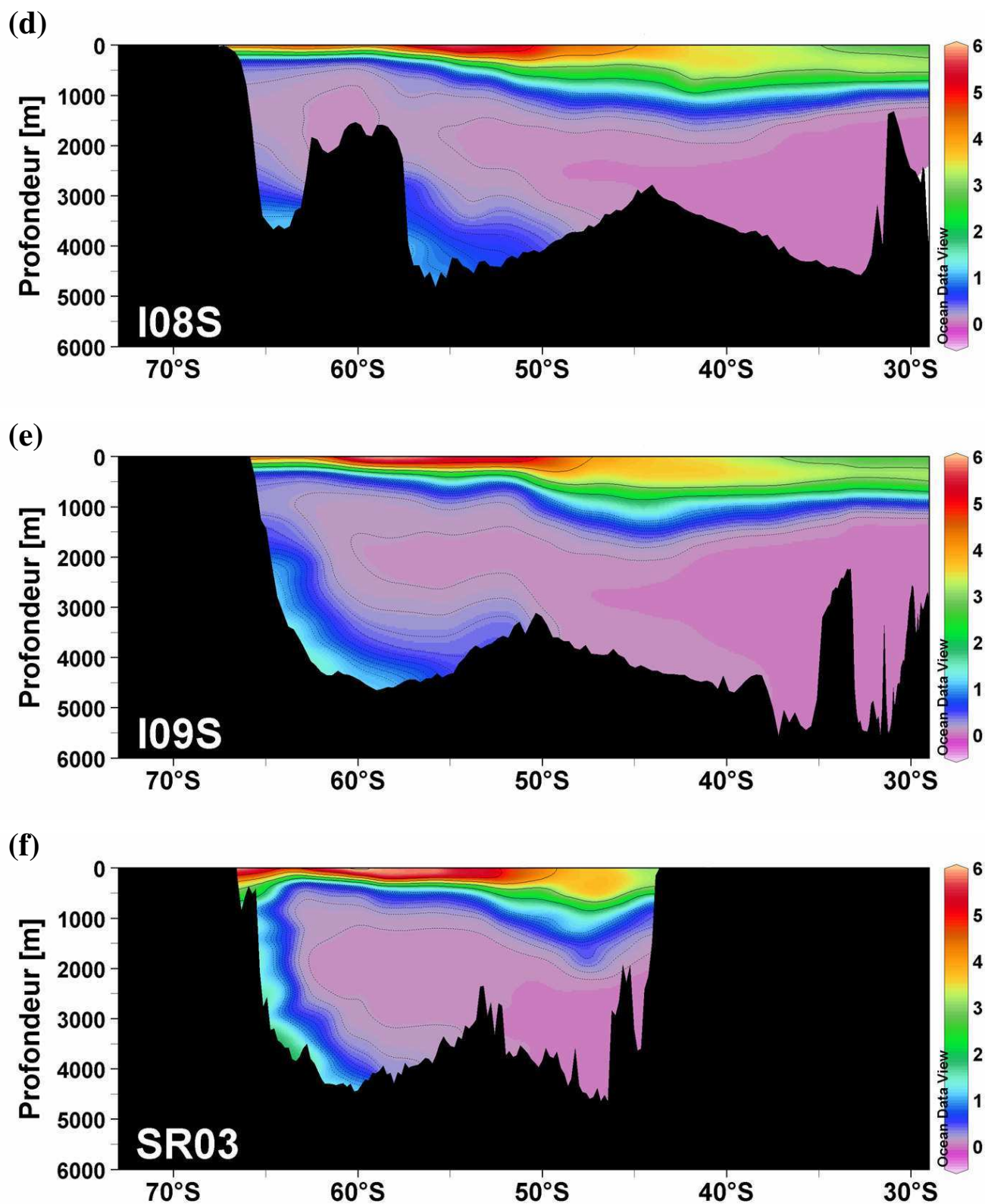


Figure 3.3 (suite)

### A - DISTRIBUTION DU CARBONE ANTHROPIQUE

Pour tenter de comprendre le paradoxe entre les mesures de CFCs et les estimations de carbone anthropique dans l'Océan Austral, nous avons utilisé les données CIVA2 (section WOCE I06) pour évaluer la pénétration de carbone anthropique à la frontière Indien-Atlantique où un noyau d'eau de fond riche en CFCs a été détecté (Figure 3.2c). Quand nous avons débuté cette étude seules deux méthodes diagnostiques avaient été développées pour estimer le carbone anthropique en se basant directement sur les observations (méthodes  $C^0$  et  $\Delta C^*$ ). La méthode de Chen ( $C^0$ ) avait déjà été utilisée avec des données WOCE pour estimer la pénétration du carbone anthropique dans l'Atlantique Nord (Körtzinger et al., 1998 et 1999). Une étude comparative des deux méthodes de back-calculation réalisée dans l'Atlantique Nord par Wanninkhof et al. (1999) a montré que les estimations de carbone anthropique obtenues par la méthode de Chen étaient en bon accord avec les mesures de traceurs transitoires qui ont envahi toute la colonne d'eau, alors que la méthode de Gruber ( $\Delta C^*$ ) semblait sous-estimer la pénétration du carbone anthropique. Il résulte de cette étude que la méthode de Chen pourrait être mieux adaptée aux régions de formation d'eaux denses que sont l'Atlantique Nord et l'Océan Austral.

La méthode de Gruber ( $\Delta C^*$ ) ayant été utilisée dans le Sud le long de sections WOCE réalisées dans l'Océan Indien, incluant la section CIVA1 réalisée en 1993 (Sabine et al., 1999), nous avons choisi de commencer par utiliser la méthode de Chen ( $C^0$ ) avec les données CIVA1 dans le but de comparer les résultats obtenus avec les deux méthodes le long de la même section. Comme dans l'Atlantique Nord, une plus forte accumulation de carbone anthropique est obtenue au sud de 50°S avec la méthode de Chen. Il est néanmoins intéressant de noter que les deux méthodes suggèrent une accumulation significative de carbone anthropique le long de la pente continentale antarctique ( $>5 \mu\text{mol/kg}$ ). Par la suite, nous avons préféré utiliser les données CIVA2 qui couvrent une zone plus étendue en latitude (30-70°S). Aux moyennes latitudes (30-50°S), la méthode de Chen nous a donné des résultats très similaires à ceux obtenus par Sabine et al. (1999) avec la méthode de Gruber. En revanche, la distribution de carbone anthropique que nous avons obtenue dans la Zone Antarctique (50-70°S) est en désaccord avec les conclusions de Sabine et al. (1999) ainsi qu'avec la plupart des estimations antérieures basées sur l'observation ou déduites de la modélisation qui suggèrent une très faible accumulation de carbone anthropique au sud de 50°S (e.g. Poisson et Chen, 1987 ; Gruber 1998 ; Hoppema et al., 2001 ; Orr et al., 2001).

Ces premiers résultats nous ont encouragé à poursuivre notre étude aux hautes latitudes Sud pour comprendre l'origine du désaccord entre les différentes méthodes directes ou indirectes. Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés au problème de la sous-saturation d'oxygène. Comme nous l'avons vu dans le Chapitre 2 (section A2), les eaux de surface antarctiques isolées de l'atmosphère par la couverture de glace sont sous-saturées en oxygène. Pour évaluer la sensibilité des estimations de carbone anthropique au niveau de saturation d'oxygène ( $\alpha$  dans l'équation 10), nous avons appliqué la méthode de Chen en considérant une sous-saturation moyenne d'oxygène dans les eaux de surface couvertes par la glace ( $\alpha=12\%$ ). Ce résultat est confronté aux estimations obtenues en faisant l'hypothèse d'équilibre ( $\alpha=0$ , méthodes  $C^0$  et  $\Delta C^*$  'initiales'). Cette étude a fait l'objet d'un premier article publié dans *Journal of Geophysical Research*, reporté en Annexe 1 (Lo Monaco et al., 2005a).

La comparaison des estimations obtenues avec les deux méthodes de back-calculation le long de la section CIVA2 a permis d'identifier plusieurs points de désaccord, mais les deux méthodes présentent aussi des similitudes intéressantes, notamment concernant la présence de carbone anthropique dans l'Eau Antarctique de Fond (AABW). Nous avons également constaté que l'incertitude liée à l'hypothèse de saturation en oxygène peut avoir des conséquences dramatiques sur les inventaires de carbone anthropique. La confrontation de nos résultats avec la distribution des fréons mesurés au cours de la campagne montre un bon accord qualitatif (profondeur de pénétration), mais ne permet pas de jugement quantitatif. En revanche, cette possibilité nous a été donnée avec le développement de nouvelles méthodes diagnostiques basées sur les observations. La méthode de Touratier et Goyet (2004b) basée sur le traceur TrOCA est particulièrement intéressante puisqu'elle ne fait pas intervenir l'oxygène à saturation et les CFCs. Nous avons testé cette nouvelle méthode dans l'Océan Austral en utilisant les données CIVA2 dans le but de comparer la distribution et les inventaires de carbone anthropique avec les résultats des méthodes de back-calculation toutes les deux appliquées avec et sans correction de l'oxygène à saturation. Cette étude a fait l'objet d'un deuxième article publié dans *Journal of Geophysical Research*, reporté en Annexe 2 (Lo Monaco et al., 2005b).

Les résultats principaux des deux articles publiés sont repris et discutés dans cette section en commençant par une analyse détaillée de la méthode de Chen ( $C^0$ ) dont les résultats seront ensuite comparés aux deux autres méthodes directes présentées dans le Chapitre 2, la méthode de

Gruber ( $\Delta C^*$ ) et la méthode de Touratier et Goyet (TrOCA). Une étude de sensibilité réalisée sur la méthode de Chen et qui n'a pas été intégrée dans les articles, sera présentée de manière à évaluer l'incertitude globale sur les estimations (erreur aléatoire et systématique) et estimer la marge d'erreur des inventaires de carbone anthropique. Enfin, la pénétration du carbone anthropique simulée par le modèle couplé OPA-PISCES dans l'Océan Austral sera présentée et comparée aux distributions obtenues à 30°E à partir des méthodes directes.

### 1 - Résultats de la méthode de Chen ( $C^0$ )

#### a) Distribution du carbone anthropique

La distribution de carbone anthropique présentée Figure 3.4 a été obtenue par la méthode de Chen ( $C^0$ ) que nous avons appliquée en prenant en compte une sous-saturation moyenne d'oxygène de 12% dans les eaux de surface couvertes par la glace. De manière générale, les concentrations de carbone anthropique dans l'océan ( $C^{\text{ant}}$ ) sont maximum en surface. Le minimum de  $C^{\text{ant}}$  qui est associé aux eaux les plus anciennes se situe généralement dans les eaux profondes ou les eaux de fond. Il se crée ainsi un gradient vertical dans la partie supérieure de l'océan très étroitement lié à la dynamique océanique. Dans l'Océan Austral, on observe toujours un gradient vertical prononcé aux hautes latitudes du fait de la stratification importante des eaux, alors que la diminution de  $C^{\text{ant}}$  avec la profondeur est plus progressive aux moyennes latitudes en raison de la présence des eaux modales (SAMW et AAIW).

A la frontière Indien-Atlantique, la subduction de l'Eau Antarctique Intermédiaire (AAIW) vers les basses latitudes, bien identifiée sur la distribution de la salinité (Figure 1.6b) se traduit par un approfondissement des isolignes de  $C^{\text{ant}}$  au nord du Front Polaire (Figure 3.4). La plus forte accumulation de  $C^{\text{ant}}$  qui correspond à des concentrations de l'ordre de 50  $\mu\text{mol/kg}$  à la base de la couche de mélange hivernal (500m) est observée au niveau de la zone de convergence des eaux modales qui se caractérise par l'approfondissement maximum de l'AAIW (35-40°S). On remarque que la distribution de  $C^{\text{ant}}$  dans cette zone est influencée par les mouvements tourbillonnaires provoqués par les méandres du Courant de Retour des Aiguilles dont les effets se font sentir jusque vers 2000m de profondeur. L'accumulation importante de  $C^{\text{ant}}$  dans les 1500 premiers mètres de l'océan subantarctique contraste avec le minimum de  $C^{\text{ant}}$  localisé autour de

3000m dans l'Eau Profonde Nord Atlantique (NADW). Les observations issues du noyau de salinité maximum qui caractérise la NADW ( $S > 34,80$ ) ont été utilisées pour établir le niveau zéro de  $C^{\text{ant}}$  (référence préindustrielle), ce qui impose des concentrations nulles dans le cœur de la NADW situé entre 2500m et 3500m au nord de  $45^{\circ}\text{S}$ . La Figure 3.4 montre que le minimum de  $C^{\text{ant}}$  s'étend bien au-delà de cette zone, jusqu'au Front Polaire où la NADW se mélange avec l'Eau Profonde Circumpolaire (CDW). Sous la NADW, les concentrations de  $C^{\text{ant}}$  comprises entre 10 et 15  $\mu\text{mol/kg}$  indiquent la présence de l'Eau Antarctique de Fond (AABW).

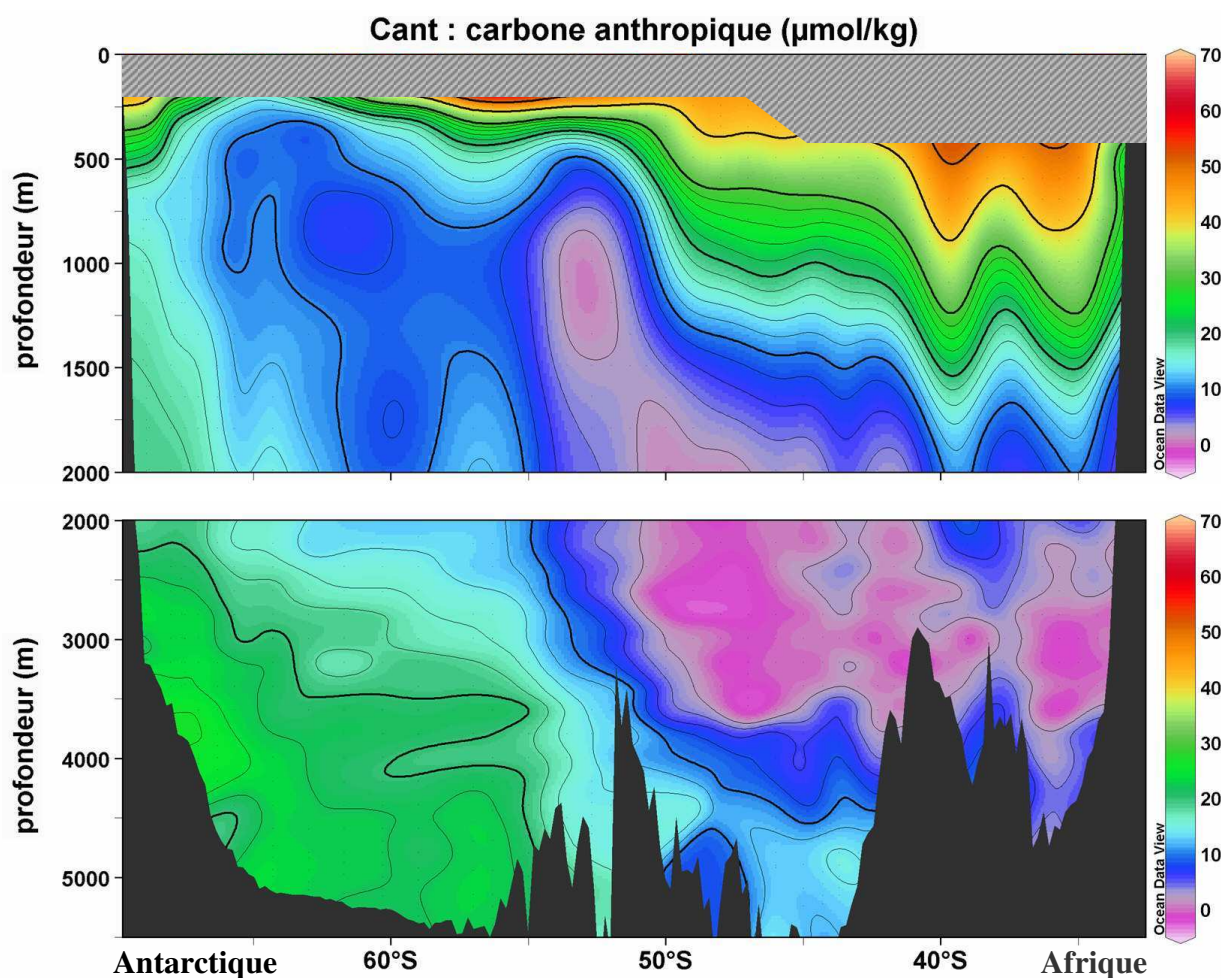


Figure 3.4 : Distribution du carbone anthropique le long de  $30^{\circ}\text{E}$  (section WOCE I06, campagne CIVA2, 1996) obtenue en utilisant la méthode de Chen ( $C^0$ ) corrigée de manière à prendre en compte la sous-saturation de l'oxygène sous la couverture de glace ( $\alpha=12\%$ ). Les données de la couche de mélange ont été masquées car les estimations peuvent être biaisées en raison de la saisonnalité des propriétés océaniques liée aux échanges air-mer et à l'activité biologique de surface.

Au sud du Front Polaire, le minimum de  $C^{\text{ant}}$  est entraîné vers la surface par la remontée d'eau profonde. Dans cette partie de l'Océan Austral, les concentrations de  $C^{\text{ant}}$  sont toujours supérieures à la limite de détection de la méthode ( $>5 \mu\text{mol/kg}$ ), suggérant que toute la colonne d'eau est déjà contaminée. Dans la CDW qui résulte du mélange entre des eaux profondes anciennes et des eaux antarctiques récemment ventilées, les concentrations de  $C^{\text{ant}}$  sont comprises entre 5 et 20  $\mu\text{mol/kg}$ . Les concentrations de  $C^{\text{ant}}$  sont minimum entre 500 et 2000m au nord de la Divergence Antarctique ( $\sim 65^\circ\text{S}$ ), puis augmentent vers le fond et en direction du continent. Les plus fortes concentrations sont détectées dans les eaux de fond entre 3500 et 4000m le long de la pente continentale antarctique ( $\sim 25 \mu\text{mol/kg}$ ) et dans le Bassin de Weddell-Enderby vers  $55\text{-}60^\circ\text{S}$  et autour de  $65^\circ\text{S}$  ( $\sim 22 \mu\text{mol/kg}$ ).

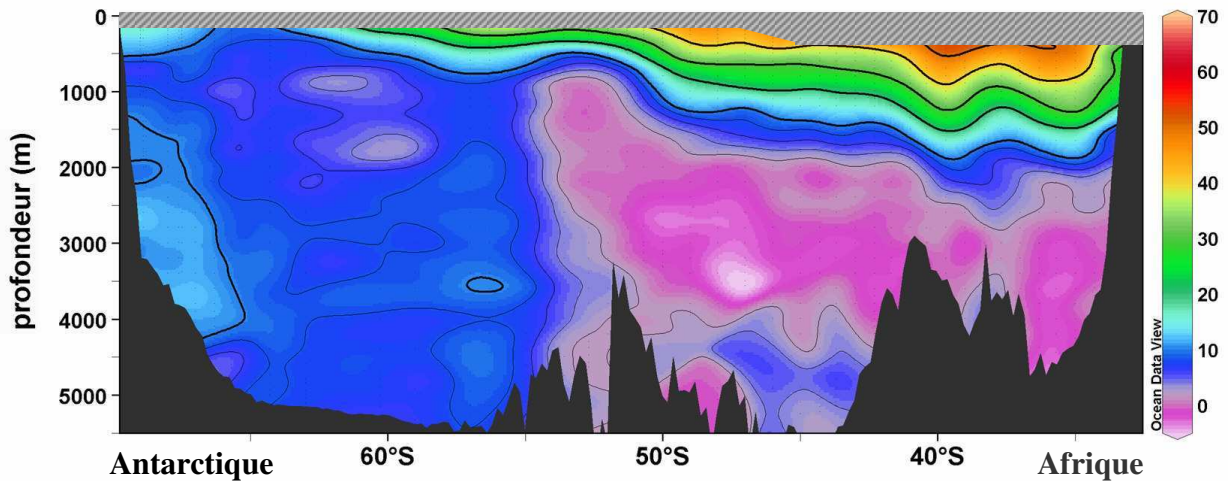
### b) Etude de sensibilité

Pour tester la sensibilité de la méthode de back-calculation à différentes paramétrisations, nous avons perturbé le calcul de  $C^{\text{ant}}$  en faisant varier les termes sur lesquels pèsent les plus fortes incertitudes, qui sont les concentrations préformés d'oxygène, de DIC et d'alcalinité ( $\text{O}_2^0$ ,  $C^{0,\text{obs}}$  et  $\text{TA}^0$ ) et les rapports molaires  $\text{C}/\text{O}_2$  et  $\text{N}/\text{O}_2$ .

La distribution de  $C^{\text{ant}}$  présentée Figure 3.4 a été obtenue en corrigeant l'oxygène à saturation ( $\text{O}_2^{\text{sat}}$ ) pour une sous-saturation moyenne de 12% sous la couverture de glace ( $\alpha$  dans l'équation 10). Afin d'encadrer ce résultat d'une limite basse et d'une limite haute, nous avons également estimé les concentrations de  $C^{\text{ant}}$  en considérant dans le premier cas que l'oxygène préformé est toujours à saturation ( $\alpha=0$ , Figure 3.5a) et, dans le deuxième cas, en utilisant une sous-saturation maximale d'oxygène  $\alpha=20\%$  (Figure 3.5b). Ce test montre que les estimations de  $C^{\text{ant}}$  aux hautes latitudes sont très dépendantes du niveau de saturation d'oxygène. Dans l'AABW, qui est la masse d'eau la plus sensible, les concentrations de  $C^{\text{ant}}$  sont inférieures à 15  $\mu\text{mol/kg}$  pour  $\alpha=0$  et dépassent 30  $\mu\text{mol/kg}$  pour une sous-saturation de 20%. On remarque toutefois que quelque soit la valeur de  $\alpha$ , un noyau de plus fortes concentrations est détecté le long de la pente continentale antarctique avec des concentrations comprises entre 12  $\mu\text{mol/kg}$  et 35  $\mu\text{mol/kg}$ . Ce résultat est particulièrement intéressant puisqu'il met en évidence la capacité d'absorption et de transport de  $C^{\text{ant}}$  des eaux denses formées autour du continent Antarctique. On remarque également que quelque soit la valeur de  $\alpha$ , on estime une accumulation significative de  $C^{\text{ant}}$  dans la CDW ( $>6 \mu\text{mol/kg}$ ).



(a)



(b)

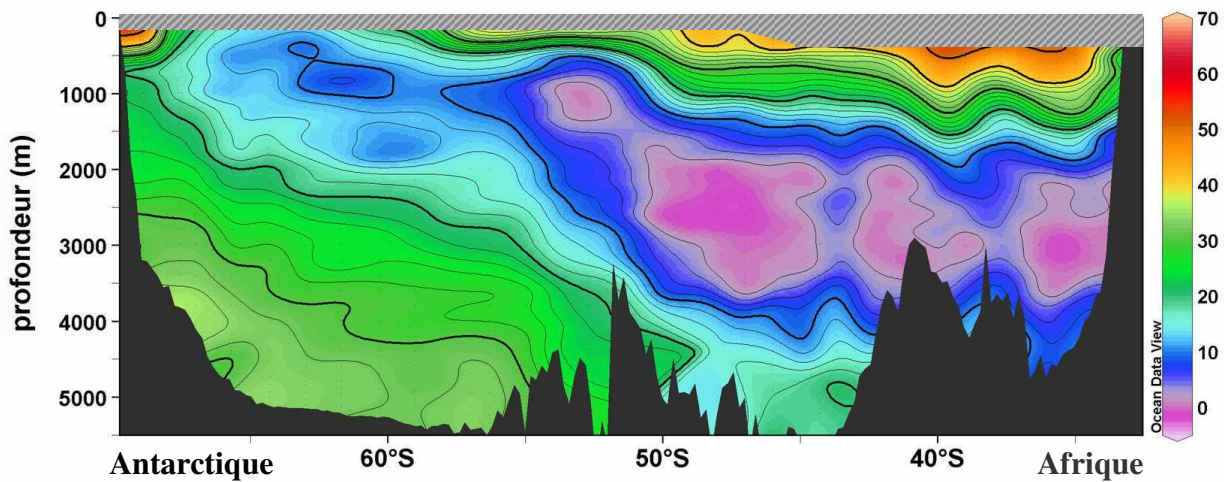


Figure 3.5 : Distribution du carbone anthropique (en  $\mu\text{mol/kg}$ ) à  $30^\circ\text{E}$  obtenue en utilisant la méthode de Chen ( $C^0$ ): a) dans sa version initiale ( $\alpha=0$ ), et b) corrigée pour une sous-saturation maximale d'oxygène sous la couverture de glace:  $\alpha=20\%$ .

Un deuxième test a été réalisé afin d'évaluer l'incertitude associée aux rapports de Redfield utilisés dans le calcul de la contribution biologique ( $C^{\text{bio}}$ , équation 4). La distribution de  $C^{\text{ant}}$  présentée Figure 3.4 a été obtenue en utilisant les rapports  $\text{C/O}_2 = 117/170$  et  $\text{N/O}_2 = 16/170$  déterminés par Anderson et Sarmiento (1994), donnant un coefficient de 0,73 associé à l'oxygène dans la formulation de  $C^{\text{bio}}$  (équation 11). La distribution de  $C^{\text{bio}}$  ainsi obtenue est présentée Figure 3.6a. Un deuxième calcul a été effectué avec le coefficient 0,80 dérivé des rapports  $\text{C/O}_2 = 123/165$  et  $\text{N/O}_2 = 17,5/165$  déterminés par Körtzinger (2001) qui sont ceux utilisés dans la méthode TrOCA. La distribution de  $C^{\text{bio}}$  obtenue dans ce deuxième cas est présentée Figure 3.6b. En comparant les Figures 3.6a et 3.6b, on s'aperçoit que les estimations de  $C^{\text{bio}}$  sont généralement assez proches. Les

plus grands écarts, qui ne dépassent pas 10  $\mu\text{mol/kg}$ , sont observés en profondeur dans les eaux où l'utilisation d'oxygène est la plus élevée (eaux 'anciennes') et sont donc associés aux plus fortes valeurs de  $C^{\text{bio}}$  (100-140  $\mu\text{mol/kg}$ ). Dans la NADW, qui est utilisée comme référence pour le calcul de  $C^{\text{ant}}$ , on note une différence moyenne de 8  $\mu\text{mol/kg}$  dans les estimations de  $C^{\text{bio}}$ . De ce fait, le terme de référence ( $\Delta C^0_{\text{REF}}$ ) passe de  $-51 \pm 3 \mu\text{mol/kg}$  à  $-59 \pm 3 \mu\text{mol/kg}$ . Ce réajustement a pour conséquence de réduire l'écart sur les estimations de  $C^{\text{ant}}$ , comme le montre la Figure 3.6c. On s'aperçoit, en effet, que celles-ci ne diffèrent pas de plus de 4  $\mu\text{mol/kg}$ , ce qui est peu devant l'erreur aléatoire associée à la méthode de calcul.

Le dernier test que nous avons réalisé porte sur les relations utilisées pour estimer les concentrations préformées de DIC ( $C^{0,\text{obs}}$ ) et d'alcalinité ( $\text{TA}^0$ ). La distribution de  $C^{\text{ant}}$  présentée Figure 3.4 a été obtenue en utilisant des relations différentes pour la NADW formée dans l'Atlantique Nord (équations 14 et 15) et pour les eaux formées dans le Sud (équations 12 et 13). Pour tester la sensibilité de la méthode, un deuxième calcul a été réalisé en utilisant une seule relation pour  $\text{TA}^0$  et  $C^{0,\text{obs}}$ , quelque soit l'origine de la masse d'eau. Pour estimer  $C^{0,\text{obs}}$ , nous avons utilisé l'équation 12 basée sur les données WOCE de l'Indien et de l'Atlantique Sud. Pour  $\text{TA}^0$ , nous avons utilisé la relation de Sabine et al. (1999) (équation 21) qui a également été déterminée à partir des données WOCE de l'Océan Indien, mais qui est néanmoins légèrement différente de l'équation 13, comme le montre la comparaison des Figures 3.7a et 3.7b. De même que pour le test sur les rapports de Redfield, cette perturbation du calcul de  $C^{\text{ant}}$  modifie la valeur du terme de référence, mais cette fois de manière insignifiante ( $\Delta C^0_{\text{REF}} = -53 \pm 3 \mu\text{mol/kg}$ ), ce qui laisse supposer que la méthode de calcul n'est pas très sensible à différentes paramétrisations de  $C^{0,\text{obs}}$  et  $\text{TA}^0$ . Et en effet, la Figure 3.7c montre que les écarts de  $C^{\text{ant}}$  obtenus entre les deux calculs ne dépassent pas 5  $\mu\text{mol/kg}$ .

Cette étude de sensibilité montre que le choix des rapports de Redfield et des paramétrisations pour estimer les concentrations préformées de DIC et d'alcalinité a peu d'impact sur le calcul de  $C^{\text{ant}}$ . En revanche, nous avons vu que la magnitude des estimations de  $C^{\text{ant}}$  aux hautes latitudes est fortement dépendante du niveau de saturation de l'oxygène dans les eaux de surface antarctiques, ce qui devrait avoir un impact important sur les inventaires de  $C^{\text{ant}}$ . Néanmoins nous avons remarqué que quelque soit le niveau de saturation d'oxygène, on estime une accumulation significative de  $C^{\text{ant}}$  dans tout la Zone Antarctique avec des concentrations maximales dans le noyau d'AABW détecté le long de la pente continentale antarctique.



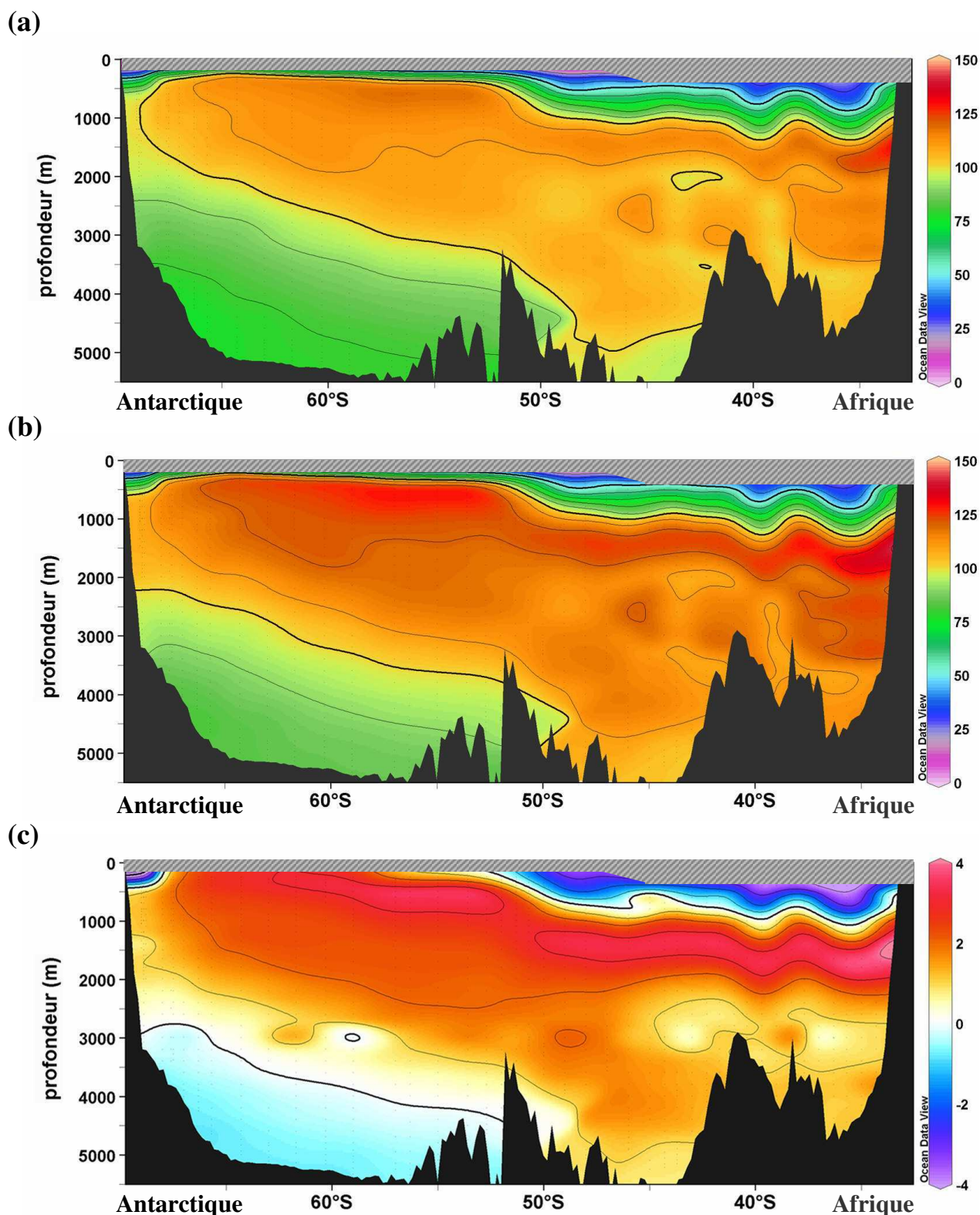


Figure 3.6 : Distribution de la contribution biologique à 30°E ( $C^{bio}$  en  $\mu\text{mol/kg}$ ) calculée en utilisant un coefficient associé à l'oxygène de a) 0,73 (rapports molaires de Anderson et Sarmiento, 1994) et b) 0,80 (rapports molaires de Körtzinger, 2001) ; c) différence obtenue sur  $C^{ant}$  (en  $\mu\text{mol/kg}$ ) calculé à partir de ces deux distributions .

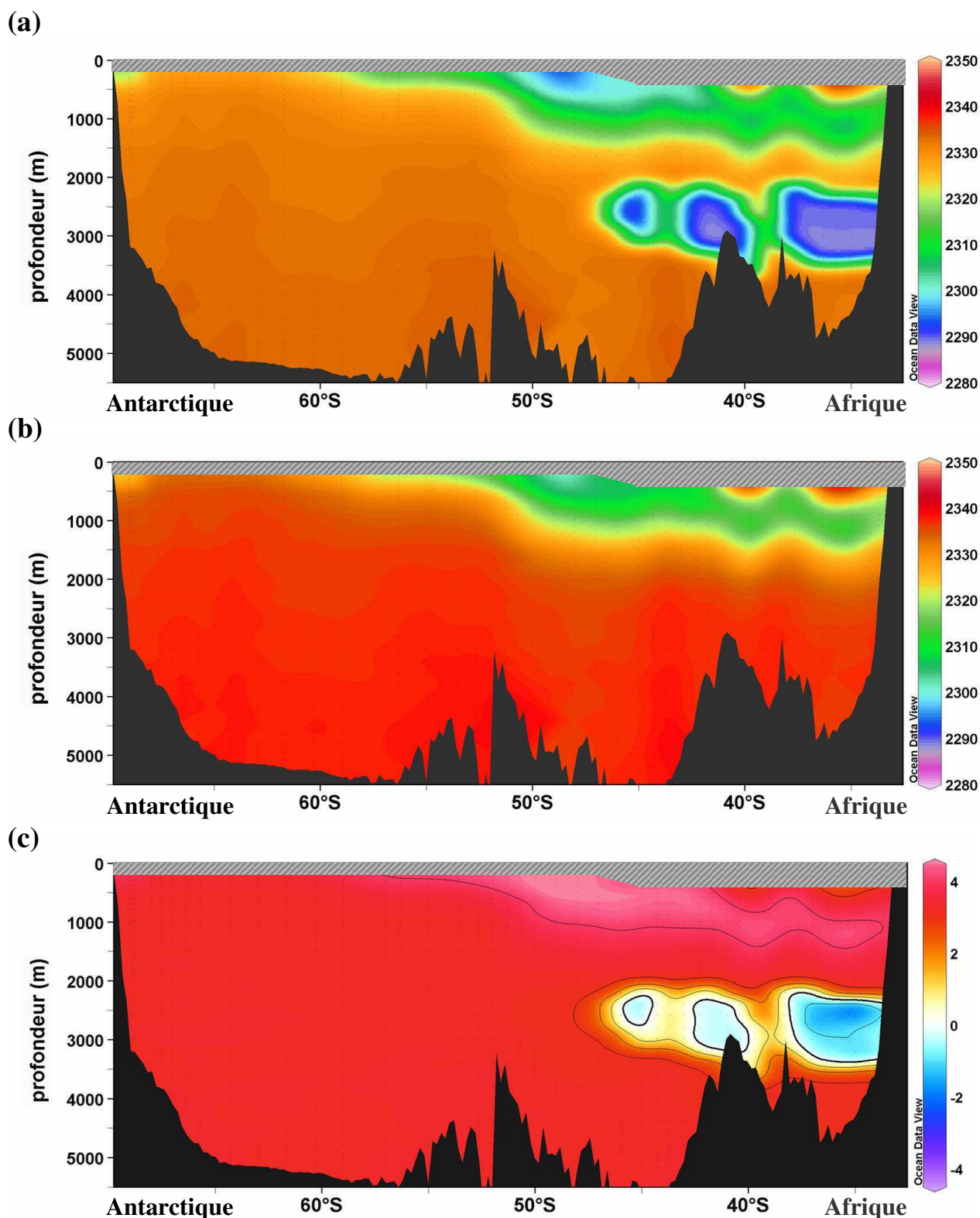


Figure 3.7 : Distribution de l'alcalinité préformée à 30°E ( $TA^0$  en  $\mu\text{mol/kg}$ ) calculée à partir a) des équations 13 et 15 (Sud et Nord) et b) de l'équation 21 (relation déterminée par Sabine et al., 1999) ; c) différence obtenue sur  $C^{ant}$  (en  $\mu\text{mol/kg}$ ) calculé à partir de ces deux distributions.

### c) Discussion

#### Comparaison avec les mesures de CFCs

Une première validation qualitative des estimations de  $C^{\text{ant}}$  peut être réalisée par comparaison avec la distribution des CFCs (Figure 3.3c). Aux moyennes latitudes, la pénétration de  $C^{\text{ant}}$  présentée Figure 3.4 montre un bon accord avec les mesures de CFCs : les deux traceurs transitoires se sont accumulés dans la partie supérieure de l'océan, jusque vers 1500-2000m, et dans le fond du Bassin des Aiguilles, tandis que la NADW en est dépourvue. Dans la Zone Antarctique qui s'étend au sud du Front Polaire (51°S), les distributions des deux traceurs transitoires sont cohérentes et présentent, en particulier, une faible profondeur de pénétration dans l'océan supérieur en raison de la stratification importante des eaux entre la couche de surface et l'océan profond (gradient vertical très prononcé à la base de la couche de mélange). On remarque que l'isoline 20  $\mu\text{mol/kg}$  de  $C^{\text{ant}}$  coïncide parfaitement avec l'isoline 1,4  $\text{pmol/kg}$  de CFC11 qui est situé à 500m au niveau du Front Polaire et au bord du continent Antarctique et qui remonte jusqu'à 200m au niveau de la Divergence Antarctique vers 65°S. Comme pour les estimations de  $C^{\text{ant}}$ , les mesures de CFCs montrent que ceux-ci se sont accumulés sur toute la colonne d'eau au sud de 50°S. On observe néanmoins de faibles concentrations de CFC11 dans la CDW (0,2 à 0,8  $\text{pmol/kg}$ ) et dans l'AABW qui tapisse le Bassin de Weddell-Enderby (~0,25  $\text{pmol/kg}$ ) alors que les estimations de  $C^{\text{ant}}$  sont relativement élevées dans ces eaux (~22  $\mu\text{mol/kg}$ ). En revanche, un noyau de concentrations maximum de CFC11 est détecté au sud de 65°S vers 3500-4000m (~1  $\text{pmol/kg}$ ) qui conforte l'accumulation importante de  $C^{\text{ant}}$  estimée le long de la pente continentale (~25  $\mu\text{mol/kg}$ ).

Le découplage entre les mesures de CFCs et les estimations de  $C^{\text{ant}}$  dans les eaux de fond s'explique par l'origine différente des noyaux d'AABW. En effet, des études antérieures ont montré que l'AABW formée en Mer de Weddell est transportée vers le nord par la gyre de Weddell avant d'être prise dans la circulation circumpolaire vers 60°S, comme illustré par la distribution des CFCs le long de la section A23 (Figure 3.3a), tandis que l'AABW formée dans la Baie de Prydz est transportée vers l'ouest le long de la pente continentale (e.g. Middleton et Humphries, 1989 ; Mantisi et al., 1991 ; Archambeau et al., 1998 ; Schodlok et al., 2001). Les faibles concentrations de CFCs mesurées à 30°E dans l'AABW originaire de la Mer de Weddell suggèrent que celle-ci aurait perdu le contact avec l'atmosphère au milieu du 20<sup>e</sup> siècle, alors que l'AABW originaire de la Baie de Prydz, caractérisée par des concentrations de CFCs plus élevées, se serait formée plus récemment.

Dans un deuxième temps, nous avons souhaité étudier la relation  $C^{\text{ant}} / \text{CFC11}$  de manière quantitative, cette information pouvant être utilisée pour comparer différentes méthodes de calcul du carbone anthropique appliquées dans diverses régions de l'Océan Austral ou pour confronter les estimations déduites de la modélisation avec les résultats basés sur l'observation. La Figure 3.8 montre les relations obtenues entre les estimations de  $C^{\text{ant}}$  et les mesures de CFC11 dans l'Eau Antarctique Intermédiaire (AAIW) et dans l'Eau Antarctique de Fond (AABW) à partir des distributions présentées précédemment (Figures 3.3c et 3.4). Nous avons choisi de focaliser notre étude sur ces deux masses d'eau puisque, étant relativement jeunes, elles présentent l'avantage d'avoir accumulé des quantités significatives de CFCs et de  $C^{\text{ant}}$ . Dans l'AAIW identifiée le long de la section CIVA2 par le plongement du minimum de salinité, nous avons obtenu une relation différente de part et d'autre du Front Subtropical qui sépare la région du Courant des Aiguilles au nord et la zone frontale au sud (Figure 3.8a). On remarque que la relation  $C^{\text{ant}} / \text{CFC11}$  que nous avons obtenue dans la zone frontale est très proche de celle déterminée par Ríos et al. (2003) dans l'Atlantique Sud Est (section WOCE A14, 1995), bien que les méthodes de calcul utilisées soient différentes ( $C^0$  et  $\Delta C^*$ ). Ce premier résultat conforte les estimations de  $C^{\text{ant}}$  obtenues aux moyennes latitudes Sud avec l'une ou l'autre des méthodes. On remarque aussi que pour une même concentration de CFC11, les estimations de  $C^{\text{ant}}$  sont plus élevées dans la région du Courant des Aiguilles que dans la zone frontale, ce qui peut être expliqué par le mélange de l'AAIW avec les eaux chaudes du Courant des Aiguilles, celles-ci ayant une plus forte capacité d'absorption de  $\text{CO}_2$  anthropique (facteur de Revelle).

La comparaison quantitative des mesures de CFC11 avec les estimations de  $C^{\text{ant}}$  obtenues dans l'AABW permet également de mettre en évidence deux relations différentes en fonction de l'origine des eaux de fond (Figure 3.8b), ce que nous avons déjà constaté en comparant les distributions des deux traceurs transitoires (Figures 3.3c et 3.4) : dans le noyau d'AABW détecté le long de la pente continentale antarctique probablement formé au niveau de la Baie de Prydz les estimations de  $C^{\text{ant}}$  comprises entre 20 et 25  $\mu\text{mol/kg}$  sont associées à des concentrations de CFC11 de l'ordre de 1  $\text{pmol/kg}$ , alors que dans l'AABW plus certainement formée en Mer de Weddell les valeurs similaires de  $C^{\text{ant}}$  sont associées à de plus faibles concentrations de CFC11 (0,2 à 0,3  $\text{pmol/kg}$ ). On observe ainsi une diminution de la pente de régression de  $C^{\text{ant}}$  en fonction des CFC11 lorsque l'on s'approche de la pente continentale antarctique. Or, la comparaison des concentrations de CFC11 et de  $\text{CO}_2$  dans l'atmosphère suggère une diminution de la pente de régression entre le

début et la fin de l'histoire atmosphérique des CFC11 (1950-1980), ce qui confirme l'idée selon laquelle le noyau d'AABW détecté le long de la pente continentale probablement originaire de la Baie de Prydz serait plus jeune que celui formé en Mer de Weddell.

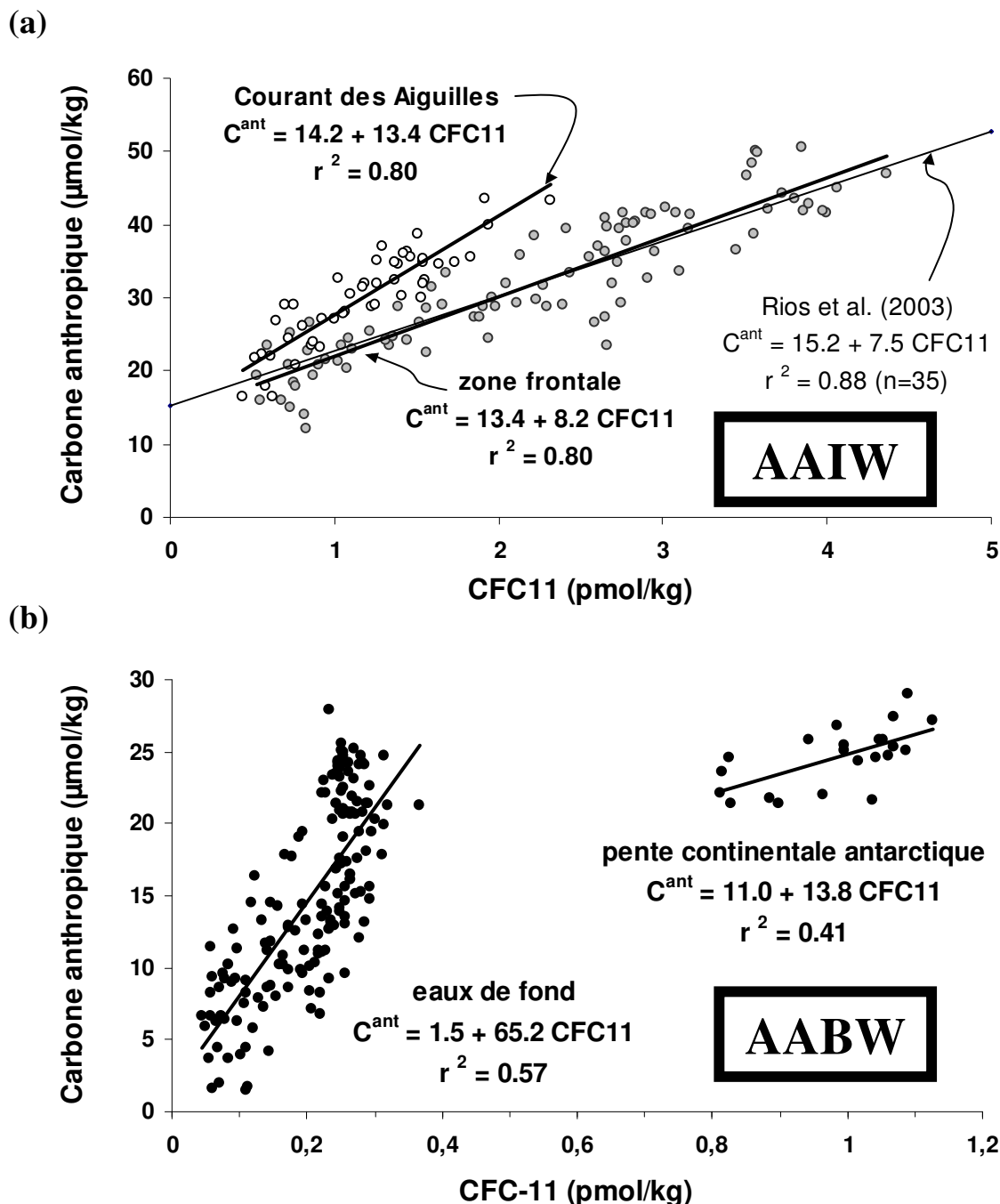


Figure 3.8 : Relations obtenues entre les estimations de carbone anthropique et les mesures de CFC11 le long de la section WOCE I06 (30°E, 30-70°S, données CIVA 2, 1996). Le carbone anthropique est déduit de la méthode de Chen ( $C^0$ ) corrigée pour une sous-saturation moyenne d'oxygène sous la couverture de glace ( $\alpha=12\%$ ). a) relations obtenues dans le minimum de salinité ( $S < 34,5$ ) et b) relations obtenues sous 4000m de profondeur ( $\sigma_\theta > 27,86$ ) et dans le noyau riche en fréons détecté le long de la pente continentale antarctique ( $\text{CFC11} > 0,8 \text{ pmol/kg}$ ).

### Comparaison avec la littérature

Nous avons vu que la distribution de  $C^{\text{ant}}$  que nous avons obtenues à 30°E avec la version corrigée de la méthode de Chen ( $C^0$ ) est cohérente avec les mesures de CFCs. Dans le minimum de salinité qui plonge aux moyennes latitudes (AAIW), nous avons aussi trouvé un bon accord quantitatif entre nos estimations et celles de Rios et al. (2003) dérivées de la méthode de Gruber ( $\Delta C^*$ ). De manière plus générale, on s'aperçoit que nos résultats sont cohérents avec les distributions de  $C^{\text{ant}}$  obtenues par différents auteurs aux moyennes latitudes dans l'Indien, l'Atlantique Sud et le Pacifique Sud et ceci quelque soit la méthode utilisée, directe ou indirecte (e.g. Gruber, 1998 ; Orr et al., 2001 ; McNeil et al., 2001 ; Sabine et al., 2004a ; Touratier et Goyet, 2004b ; Lo Monaco et al., 2005a ; Lo Monaco et al., 2005b). On peut ainsi conclure avec confiance que les eaux modales de l'Océan Austral (SAMW et AAIW) ont accumulé des quantités non négligeables de carbone anthropique, avec une accumulation maximale autour de 40°S, lieu de convergence des eaux modales.

Alors que différentes études convergent en ce qui concerne la pénétration de  $C^{\text{ant}}$  dans la partie supérieure de l'océan aux moyennes latitudes Sud, de fortes incertitudes existent encore dans l'océan profond. En effet, malgré la présence incontestable de CFCs dans l'Eau Profonde Circumpolaire (CDW) et dans l'AABW (Figures 3.1 à 3.3), plusieurs études suggèrent une très faible accumulation de  $C^{\text{ant}}$  aux hautes latitudes Sud (e.g. Poisson et Chen, 1987 ; Gruber, 1998 ; Lee et al., 2003 ; Sabine et al., 1999). En opposition à ces études, les résultats que nous avons obtenus à 30°E à partir des données CIVA2 montrent que l'accumulation de  $C^{\text{ant}}$  au sud de 50°S ne devrait pas être négligée puisqu'elle pourrait être au moins aussi importante qu'aux moyennes latitudes (Lo Monaco et al., 2005a et Lo Monaco et al., 2005b). Deux autres études publiées ces dernières années par McNeil et al. (2001) et Sabine et al. (2002) suggèrent une accumulation significative de  $C^{\text{ant}}$  dans les eaux de fond de l'Océan Austral au niveau de la Terre Adélie (section WOCE SR03), en accord avec la présence de CFCs (Figure 3.3f) : Sabine et al. (2002) ont estimé des concentrations non négligeables de  $C^{\text{ant}}$  dans l'AABW ( $>10 \mu\text{mol/kg}$ ), ce qui est cohérent avec l'étude de McNeil et al. (2001) qui montre que les concentrations de  $C^{\text{ant}}$  le long de la pente continentale antarctique ont augmenté de façon significative au cours des trois dernières décennies ( $13 \pm 10 \mu\text{mol/kg}$  entre 1968 et 1996). Ces deux résultats indépendants qui ont été obtenus en employant des méthodes de calcul différentes confortent nos conclusions.



La méthode de Gruber ( $\Delta C^*$ ) a été appliquée à l'ensemble des sections WOCE afin d'en déduire l'inventaire global de  $C^{\text{ant}}$  dans l'océan (Sabine et al., 2004a). Cependant, les estimations de  $C^{\text{ant}}$  obtenues dans l'Océan Austral n'apparaissent pas cohérentes avec la distribution des CFCs, à l'exception de la section WOCE SR03 le long de laquelle Sabine et al. (2002) ont estimé des concentrations faibles de  $C^{\text{ant}}$  dans l'AABW mais toutefois significatives. Notre étude réalisée le long de la section CIVA2 (WOCE I06) montre que la prise en compte de la couverture de glace aux hautes latitudes (sous-saturation de l'oxygène) permet de réconcilier les estimations de  $C^{\text{ant}}$  avec les mesures de CFCs (Lo Monaco et al., 2005a). En dépit de l'incertitude sur le niveau de saturation d'oxygène sous la couverture de glace, nous avons obtenu des concentrations de  $C^{\text{ant}}$  significatives sur toute la colonne d'eau dans la Zone Antarctique (au sud de  $51^\circ\text{S}$ ), avec un maximum dans le noyau d'AABW riche en fréons détecté le long de la pente continentale antarctique. L'émergence de nouvelles méthodes de calcul directement basées sur l'observation développées ces dernières années et qui ne font pas intervenir la notion d'oxygène à saturation, nous ont donné l'opportunité de tester la validité des résultats obtenus par la technique de back-calculation ( $C^0$  ou  $\Delta C^*$ ). Pour réaliser cette étude comparative nous avons choisi la méthode TrOCA développé par Touratier et Goyet (2004b) qui n'avait encore jamais été utilisée dans l'Océan Austral. Les résultats principaux de cette étude publiée dans Journal of Geophysical Research (Lo Monaco et al., 2005b) sont présentés et discutés dans la suite de ce chapitre.

### **2 - Comparaison de trois méthodes directes : $C^0$ , $\Delta C^*$ et TrOCA**

Les trois méthodes directes de calcul du carbone anthropique présentées dans le chapitre 2 ont été utilisées avec les données CIVA2 afin de comparer les distributions obtenues le long d'une même section couvrant les moyennes et hautes latitudes de l'Océan Austral. Les deux méthodes historiques ( $C^0$  et  $\Delta C^*$ ), qui sont basées sur la technique de back-calculation, sont d'abord appliquées en considérant que les eaux de surface sont toujours saturées en oxygène, puis l'oxygène à saturation est corrigé de manière à prendre en compte la couverture de glace aux hautes latitudes (sous-saturation moyenne  $\alpha=12\%$ , Lo Monaco et al., 2005a). Pour la méthode TrOCA, développé plus récemment (Touratier et Goyet, 2004b), un seul calcul est réalisé puisque celle-ci ne fait pas intervenir la notion d'oxygène à saturation.

Les formulations de  $C^{ant}$  pour chacune des trois méthodes décrites en détail dans le chapitre 2 sont rappelées ci-dessous de façon à faciliter la comparaison. On s'aperçoit ainsi que les deux premiers termes sont les mêmes pour les trois méthodes. On remarque également que pour les deux méthodes de back-calculation, seuls les deux derniers termes diffèrent. Pour la méthode TrOCA, la paramétrisation du terme de référence  $TrOCA^0$  (équation 24) a été déterminée en utilisant les rapports molaires  $C/O_2$  et  $N/O_2$  estimés par Körtzinger (2001), donnant la valeur 0,8 pour le coefficient associé à l'oxygène au lieu de 0,73 dans le cas des méthodes de back-calculation pour lesquelles nous avons utilisé les rapports molaires déterminés par Anderson et Sarmiento (1994).

méthode de Chen ( $C^0$ ), version corrigée

$$C^{ant} = DIC - 0,5.TA + 0,73.O_2 + 0,5.TA^0 - 0,73.(1 - \alpha k).O_2^{sat} - C^{0,obs} - \Delta C_{REF}^0$$

méthode de Gruber ( $\Delta C^*$ ), version corrigée

$$C^{ant} = DIC - 0,5.TA + 0,73.O_2 + 0,5.TA^0 - 0,73.(1 - \alpha k).O_2^{sat} - C^{eq(280)} - \Delta C^{dis}$$

méthode de Touratier et Goyet (TrOCA)

$$C^{ant} = DIC - 0,5.TA + 0,8.O_2 - 0,8.TrOCA^0$$

La distribution de  $C^{ant}$  obtenue en utilisant la méthode du  $\Delta C^*$  dans sa version initiale est présentée Figure 3.9a. Ce résultat, qui ne prend pas en compte la sous-saturation d'oxygène aux hautes latitudes Sud ( $\alpha=0$ ), a été obtenu en utilisant les paramétrisations proposées par Sabine et al. (1999) pour estimer la distribution de  $C^{ant}$  dans l'Océan Indien, ces dernières estimations ayant été reprises par Sabine et al. (2004a) pour évaluer l'inventaire total de  $C^{ant}$  dans l'océan. On remarque que la distribution de  $C^{ant}$  que nous avons obtenue à 30°E sans correction de l'oxygène à saturation présente des concentrations significatives le long de la pente continentale antarctique (6 à 10  $\mu\text{mol/kg}$  au sud de 65°S), ce qui n'avait pas été mis en évidence par Sabine et al. (1999). En revanche, les estimations obtenues dans la CDW et dans l'AABW au nord de 65°S sont inférieures à la limite de détection de la méthode (<6  $\mu\text{mol/kg}$ ). Lorsque l'on prend en compte la couverture de glace en considérant une sous-saturation moyenne d'oxygène de 12% (Figure 3.9b), les estimations de  $C^{ant}$  obtenues avec la méthode du  $\Delta C^*$  deviennent significatives dans toute la Zone Antarctique (au sud de 51°S). En particulier, on note des concentrations comprises entre 20 et 22  $\mu\text{mol/kg}$  dans le noyau d'AABW plaqué contre la pente continentale antarctique et de 18 à 20  $\mu\text{mol/kg}$  dans le fond du bassin de Weddell Enderby. De même, les concentrations de  $C^{ant}$  dans l'AABW située au nord de la section, sous l'Eau Profonde Nord Atlantique (NADW), passent de



valeurs négligeables dans la version initiale (Figure 3.9a) à des concentrations pouvant atteindre jusqu'à 12  $\mu\text{mol/kg}$  autour de 45°S dans la version corrigée (Figure 3.9b).

Comparons maintenant les distributions de  $C^{\text{ant}}$  obtenues avec les deux méthodes de back-calculation ( $C^0$  et  $\Delta C^*$ ). La Figure 3.9c représente la différence de concentration entre les estimations de  $C^{\text{ant}}$  dérivées de la méthode de Gruber ( $\Delta C^*$ , Figure 3.9b) et celles dérivées de la méthode de Chen ( $C^0$ , Figure 3.4). Il est important de noter que, puisque la correction pour la sous-saturation d'oxygène a été appliquée de la même manière dans chacune des deux méthodes et étant donné qu'elle n'affecte pas les termes de référence ( $\Delta C^0_{\text{REF}}$  et  $\Delta C^*_{\text{REF}}$ ), la différence de concentration présentée Figure 3.9c est la même pour les versions initiales que pour les versions corrigées. Les valeurs négatives indiquent que les estimations dérivées de la méthode de Gruber ( $\Delta C^*$ ) sont plus faibles. On s'aperçoit ainsi que cette dernière produit des concentrations de  $C^{\text{ant}}$  toujours égales ou inférieures à celles obtenues par la méthode de Chen ( $C^0$ ). Dans les eaux profondes et de fond (NADW, CDW et AABW), où les différences de concentrations sont les plus faibles ( $<5 \mu\text{mol/kg}$ ), on peut conclure que les estimations obtenues par les deux méthodes de calcul ne sont pas significativement différentes. Dans la partie supérieure de l'océan, les différences de concentrations sont toujours supérieures à 5  $\mu\text{mol/kg}$ . Les plus fortes différences, qui sont de l'ordre de 15  $\mu\text{mol/kg}$ , se situent dans la partie inférieure de l'Eau Antarctique Intermédiaire (AAIW) et à la base de la couche de mélange, c'est-à-dire dans les zones où le gradient vertical de  $C^{\text{ant}}$  est le plus prononcé. Il est aussi intéressant de noter que les différences de concentrations dans le cœur de l'AAIW sont d'environ 10  $\mu\text{mol/kg}$ , ce qui est de l'ordre de la limite de détection d'une différence significative entre les estimations dérivées des deux méthodes, chacune d'elles étant associée à une erreur aléatoire d'environ 5  $\mu\text{mol/kg}$ .

La distribution de  $C^{\text{ant}}$  obtenue avec la troisième méthode, la méthode TrOCA (Figure 3.10a) montre un bon accord général avec celles obtenues par la technique de back-calculation lorsque celle-ci est corrigée pour prendre en compte la couverture de glace (Figures 3.4 et 3.9b). Les différences de concentration entre les estimations de  $C^{\text{ant}}$  dérivées de la méthode TrOCA et celles dérivées des deux méthodes de back-calculation, la méthode de Chen ( $C^0$ ) et la méthode de Gruber ( $\Delta C^*$ ) corrigées pour une sous-saturation moyenne d'oxygène  $\alpha=12\%$ , sont présentées respectivement Figure 3.10b et Figure 3.10c. Les valeurs sont positives lorsque les estimations dérivées de la méthode TrOCA sont plus élevées (comme dans la NADW) et négatives lorsque les estimations dérivées de la méthode TrOCA sont plus faibles (comme dans l'AABW).

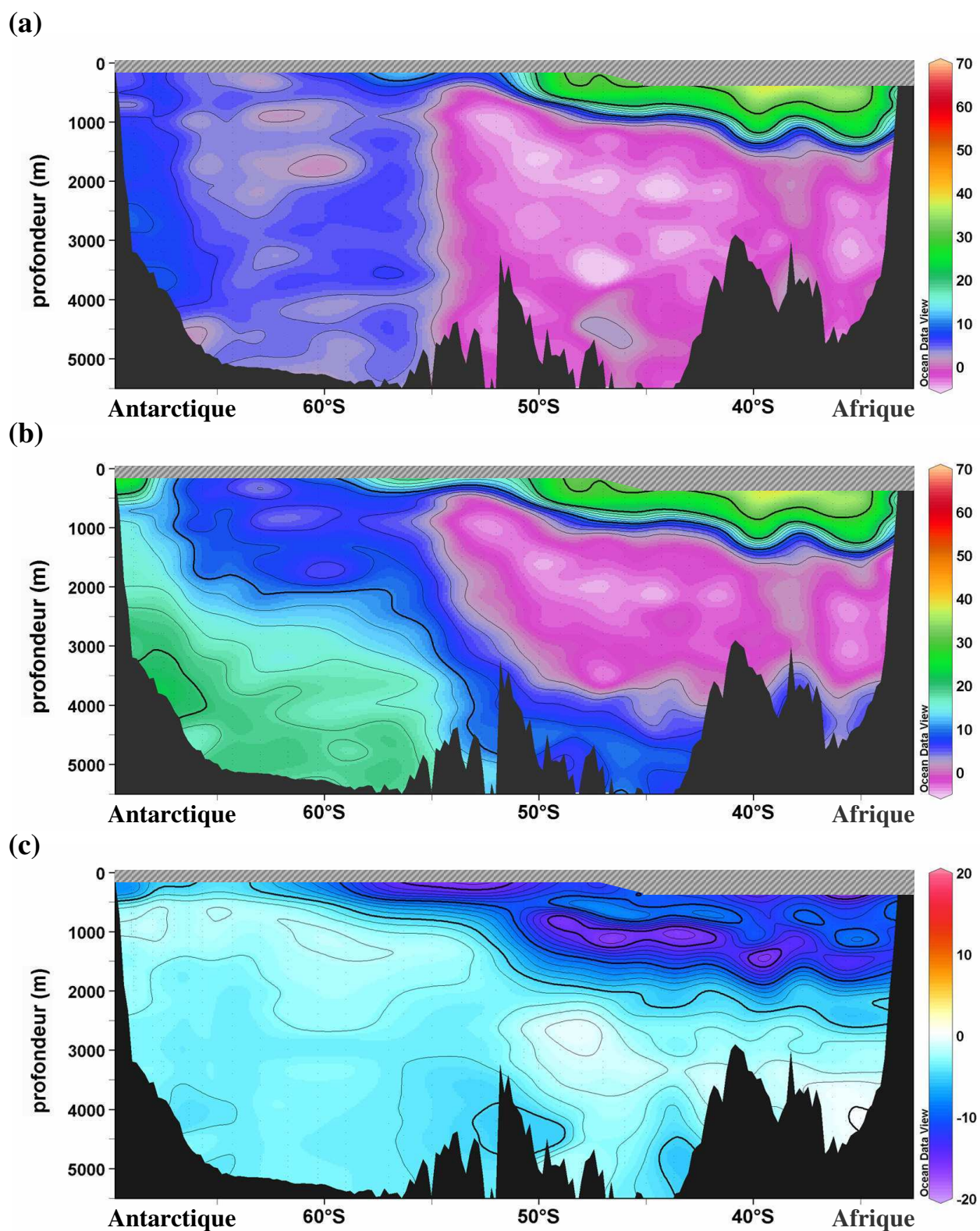
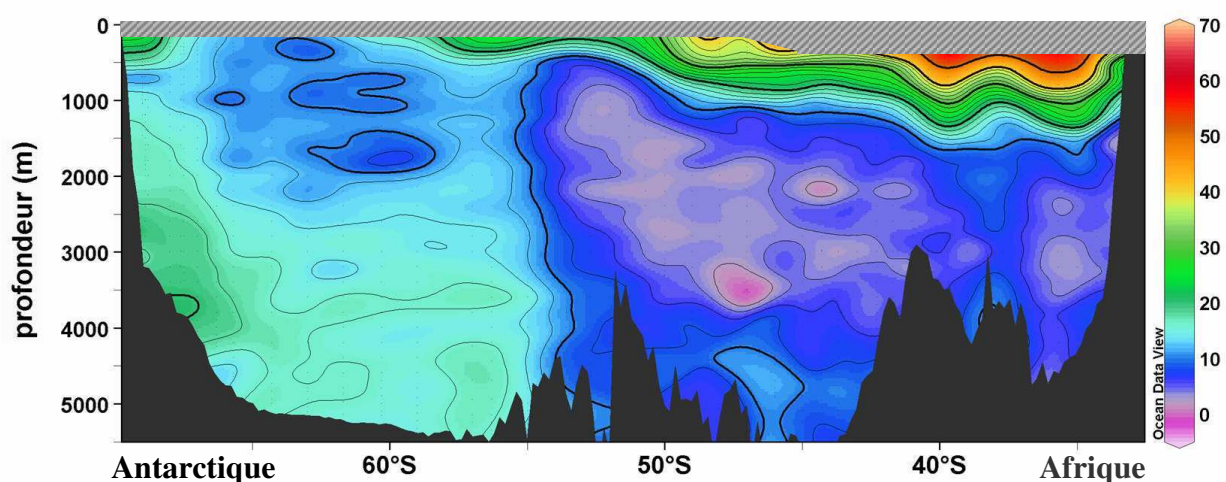
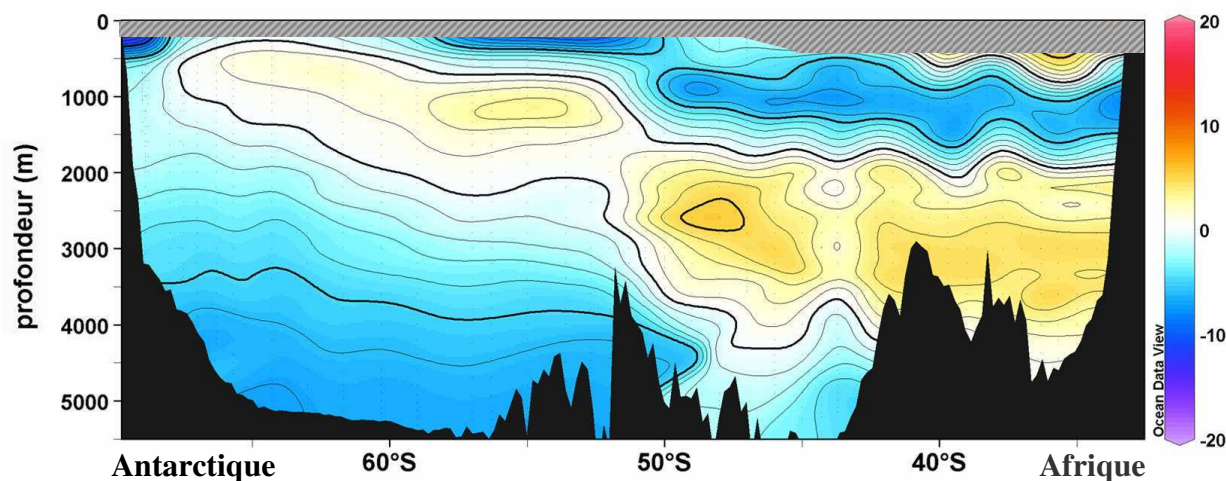


Figure 3.9 : Distribution du carbone anthropique (en  $\mu\text{mol/kg}$ ) le long de  $30^\circ\text{E}$  (section WOCE I06, campagne CIVA2, 1996). Estimations obtenues en utilisant la méthode de Gruber ( $\Delta C^*$ ) : a) dans sa version initiale ( $\alpha=0$ ) et b) corrigée pour une sous-saturation moyenne d'oxygène sous la couverture de glace ( $\alpha=12\%$ ) ; c) différence entre les estimations dérivées de la méthode de Gruber et celles dérivées de la méthode de Chen (Figure 3.4).

(a)



(b)



(c)

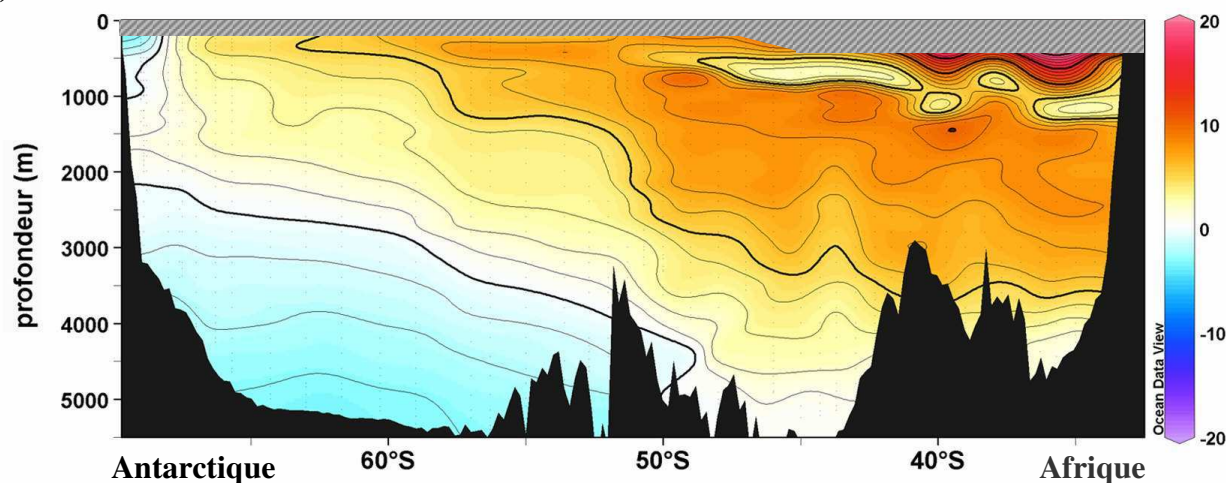


Figure 3.10 : Distribution du carbone anthropique (en  $\mu\text{mol/kg}$ ) le long de  $30^\circ\text{E}$  (section WOCE I06, campagne CIVA2, 1996) : a) estimations obtenues en utilisant la méthode TrOCA ; b) différence entre les estimations dérivées de la méthode TrOCA et de la méthode de Chen ( $C^0$ ) corrigée (Figure 3.4) et c) différence entre les estimations dérivées de la méthode TrOCA et de la méthode de Gruber ( $\Delta C^*$ ) corrigée (Figure 3.9b).



On remarque que les estimations de  $C^{\text{ant}}$  à la base de la couche de mélange sont les plus faibles avec la méthode du  $\Delta C^*$  sur presque toute la section (33-65°S) et notamment dans le Bassin des Aiguilles où les concentrations maximales de  $C^{\text{ant}}$  sont de l'ordre de 40  $\mu\text{mol/kg}$  contre 55  $\mu\text{mol/kg}$  pour la méthode  $C^0$  et 60  $\mu\text{mol/kg}$  pour la méthode TrOCA. Le long du minimum de salinité qui caractérise le cœur de l'AAIW on observe un meilleur accord entre les méthodes TrOCA et  $\Delta C^*$  (différences <6  $\mu\text{mol/kg}$ , Figure 3.10c), tandis que les estimations déduites de la méthode  $C^0$ , qui sont de l'ordre de 30 à 40  $\mu\text{mol/kg}$ , sont plus élevées de 6-8  $\mu\text{mol/kg}$  par rapport aux estimations de la méthode TrOCA (Figure 3.10b) et plus élevées d'environ 10  $\mu\text{mol/kg}$  par rapport aux estimations de la méthode du  $\Delta C^*$  (Figure 3.9c). En revanche, dans la partie inférieure de l'AAIW où nous avons détecté les plus grandes différences entre les deux méthodes de back-calculation (jusqu'à 15  $\mu\text{mol/kg}$ , Figure 3.9c), on obtient un meilleur accord entre les méthodes TrOCA et  $C^0$  (~5  $\mu\text{mol/kg}$ , Figure 3.10b), qu'entre les méthodes TrOCA et  $\Delta C^*$  (8-10  $\mu\text{mol/kg}$ ).

Dans les eaux profondes, on remarque que le minimum de  $C^{\text{ant}}$  qui caractérise la NADW est moins marqué avec la méthode TrOCA, celle-ci donnant des concentrations légèrement plus élevées que celles obtenues avec l'une ou l'autre des méthodes de back-calculation. Cette différence est probablement liée au choix de la référence puisque pour la méthode TrOCA, le terme de référence  $\text{TrOCA}^0$  a été déterminé à partir d'un jeu de données global, alors que pour les deux autres méthodes, les termes de référence  $\Delta C^0_{\text{REF}}$  et  $\Delta C^*_{\text{REF}}$  sont calculés en utilisant des données locales, les données CIVA2 dans le cas de la méthode  $C^0$  et les données WOCE de l'Océan Indien dans le cas de la méthode du  $\Delta C^*$ . On notera cependant que les différences de concentrations dans la NADW restent faibles (<8  $\mu\text{mol/kg}$ ) et se situent dans la marge d'erreur des méthodes de calcul, ce qui est également le cas dans la CDW et l'AABW.

Dans la Zone Antarctique, les concentrations de  $C^{\text{ant}}$  déduites de la méthode TrOCA sont significatives sur toute la colonne d'eau, avec un maximum de 20  $\mu\text{mol/kg}$  dans le noyau d'AABW plaqué contre la pente continentale antarctique (Figure 3.10a). On remarque que les concentrations sont aussi relativement élevées dans les noyaux d'AABW situés dans le Bassin de Weddell-Enderby (16-18  $\mu\text{mol/kg}$ ) et au nord de 50°S dans le Bassin des Aiguilles (8-12  $\mu\text{mol/kg}$ ). Ces résultats sont très proches des estimations obtenues après correction de la méthode de back-calculation lorsque l'on considère une sous-saturation moyenne d'oxygène  $\alpha=12\%$ . On remarque cependant que les valeurs de  $C^{\text{ant}}$  estimées dans l'AABW sont légèrement plus faibles avec la méthode TrOCA (Figure 3.10b,c).

L'étude comparative des trois méthodes de calcul de  $C^{\text{ant}}$  basées sur les observations confirment le rôle important des Eaux de Mode dans la séquestration de carbone anthropique et son transport vers les basses latitudes. Nous avons également mis en évidence une accumulation significative de carbone anthropique au sud du Front Polaire avec un maximum détecté dans le noyau d'Eau de Fond Antarctique plaqué contre la pente continentale et qui se serait formé dans la Baie de Prydz. Ces deux résultats ne sont pas dépendants de la méthode de calcul utilisée. Par contre, la magnitude des estimations de carbone anthropique aux hautes latitudes peut varier du simple au double selon la méthode choisie. La comparaison des estimations de carbone anthropique obtenues par la méthode de Chen ( $C^0$ ) avec les mesures de fréons montre une plus grande cohérence lorsque la technique de back-calculation est corrigée pour prendre en compte la sous-saturation de l'oxygène sous la couverture de glace. Par la suite nous avons également constaté un bon accord entre les résultats de la méthode TrOCA et les estimations obtenues par les méthodes  $C^0$  et  $\Delta C^*$  corrigées pour une sous-saturation moyenne d'oxygène  $\alpha=12\%$ . C'est donc ces résultats que nous avons choisi d'utiliser pour évaluer les estimations de carbone anthropique simulées par le modèle OPA-PISCES.

### **3 - Evaluation des résultats du modèle OPA-PISCES**

La comparaison de différents modèles globaux océan-carbone réalisée dans le cadre du projet OCMIP (Ocean Carbon Model Intercomparison Project) a montré de grandes différences régionales dans la répartition du carbone anthropique (Orr et al., 2001). Au vu de ces résultats il nous a semblé intéressant de réaliser une étude comparative à l'échelle régionale entre le carbone anthropique simulé par un modèle global et nos estimations basées sur l'observation.

#### **a) Présentation du modèle et forçages**

Nous avons choisi d'analyser des simulations récentes réalisées à l'Institut Pierre Simon Laplace dans le cadre du programme Européen NOCES (Northern Ocean-atmosphere Carbon Exchange Study) avec le modèle de dynamique océanique OPA couplé au modèle de biogéochimie marine PISCES. Le modèle dynamique est utilisé en mode forcé, c'est-à-dire que les forçages atmosphériques sont imposés à l'océan.

Le modèle dynamique OPA (Océan Parallélisé), qui a été mis au point au LODyC, est décrit en détail dans le manuel de référence rédigé par Madec et al. (1998) disponible sur le Web (<http://www.lodyc.jussieu.fr/opa/>). Il existe plusieurs configurations du modèle en fonction de la résolution spatiale désirée. Les simulations que nous avons analysées ont été réalisées avec la configuration basse résolution ORCA2 : maillage de 2° en latitude resserré à l'équateur (0,5° entre 5°N et 5°S) ; en longitude le maillage est proportionnel au cosinus de la latitude (2° à l'équateur, 0 aux pôles de la grille) ; la verticale est divisée en 31 niveaux, dont 10 dans les 100 premiers mètres.

Le modèle biogéochimique PISCES développé au LODyC (Aumont et al., 2003) est un modèle de complexité intermédiaire qui inclut 12 traceurs dont 5 sels nutritifs (nitrates, phosphates, silicates, ammonium et fer), 2 groupes fonctionnels de phytoplancton (diatomées et nano-phytoplancton), 2 groupes fonctionnels de zooplancton (micro-zooplancton et méso-zooplancton), la matière organique dissoute et la matière organique particulaire de petite taille et de grande taille (taux de sédimentation différents). Le modèle PISCES présente deux avantages pour la description des cycles biogéochimiques dans l'Océan Austral : les diatomées forment un groupe fonctionnel à part et la limitation de la croissance phytoplanctonique par le fer est prise en compte. Les simulations réalisées dans le cadre du Projet NOCES sont entièrement prognostiques (pas de rappel aux observations), ce qui représente un pas de plus dans la description des cycles biogéochimiques par rapport aux simulations OCMIP 1 et OCMIP 2.

Différentes simulations ont été réalisées dans le cadre de NOCES (forçage climatologique ou interannuel, avec ou sans émissions de CO<sub>2</sub> anthropique). Les protocoles suivis sont disponibles sur le site Web du programme (<http://www.ipsl.jussieu.fr/projets/NOCES/>). Pour évaluer les estimations de carbone anthropique nous avons analysé les simulations réalisées avec un forçage interannuel (réanalyses NCEP sur la période 1948-2002). La distribution du carbone anthropique à 30°E a été obtenue par différence entre le DIC de la simulation anthropique (pCO<sub>2</sub> atmosphérique croissante) et le DIC de la simulation de référence (pCO<sub>2</sub> atmosphérique fixée à la valeur préindustrielle de 280 ppm). En complément des simulations de carbone anthropique, nous avons également porté notre attention sur la distribution des CFCs simulés par le modèle qui apportent des renseignements sur la dynamique et la formation de masses d'eau dans le modèle.

b) Distribution du carbone anthropique à 30°E

La distribution de  $C^{\text{ant}}$  le long de 30°E simulée par le modèle OPA-PISCES pour l'année 1996 est présentée Figure 3.11. On remarque tout de suite plusieurs similitudes avec les distributions de  $C^{\text{ant}}$  dérivées des observations. Pour commencer, les concentrations sont maximales dans les eaux de surface au nord de 40°S puis diminuent rapidement en profondeur créant ainsi un gradient vertical important dans les 1000 premiers mètres de l'océan. Les concentrations de  $C^{\text{ant}}$  dans l'océan supérieur diminuent également du nord vers le sud jusqu'à atteindre un minimum au niveau de la Divergence Antarctique située vers 65°S puis augmentent légèrement en allant vers l'Antarctique. Lorsque l'on compare l'ordre de grandeur des estimations de  $C^{\text{ant}}$  à la base de la couche de mélange (200m au sud et 500m au nord du SAF), on remarque un très bon accord dans la zone Antarctique (50-70°S) entre le modèle et la méthode TrOCA (Figure 3.12c) qui montrent un minimum de  $C^{\text{ant}}$  de l'ordre de 10  $\mu\text{mol/kg}$  vers 60-65°S et un maximum autour de 25  $\mu\text{mol/kg}$  au sud du Front Polaire (~50°S) et au sud de la Divergence Antarctique (~65°S). Il est intéressant de noter que le maximum de  $C^{\text{ant}}$  aux hautes latitudes est également visible sur les distributions déduites des deux méthodes de back-calculation ( $C^0$  et  $\Delta C^*$ ) à condition que celles-ci soient corrigées pour prendre compte la sous-saturation d'oxygène sous la couverture de glace (Figure 3.12b,c).

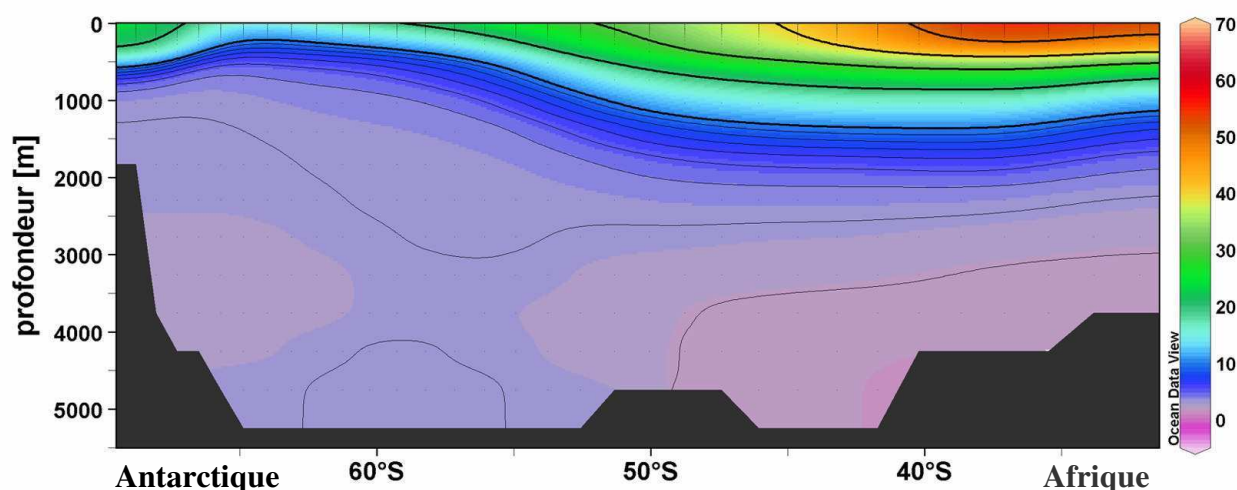


Figure 3.11 : Distribution du carbone anthropique (en  $\mu\text{mol/kg}$ ) simulé par le modèle OPA-PISCES le long de 30°E pour l'année 1996 (simulations NOCES).

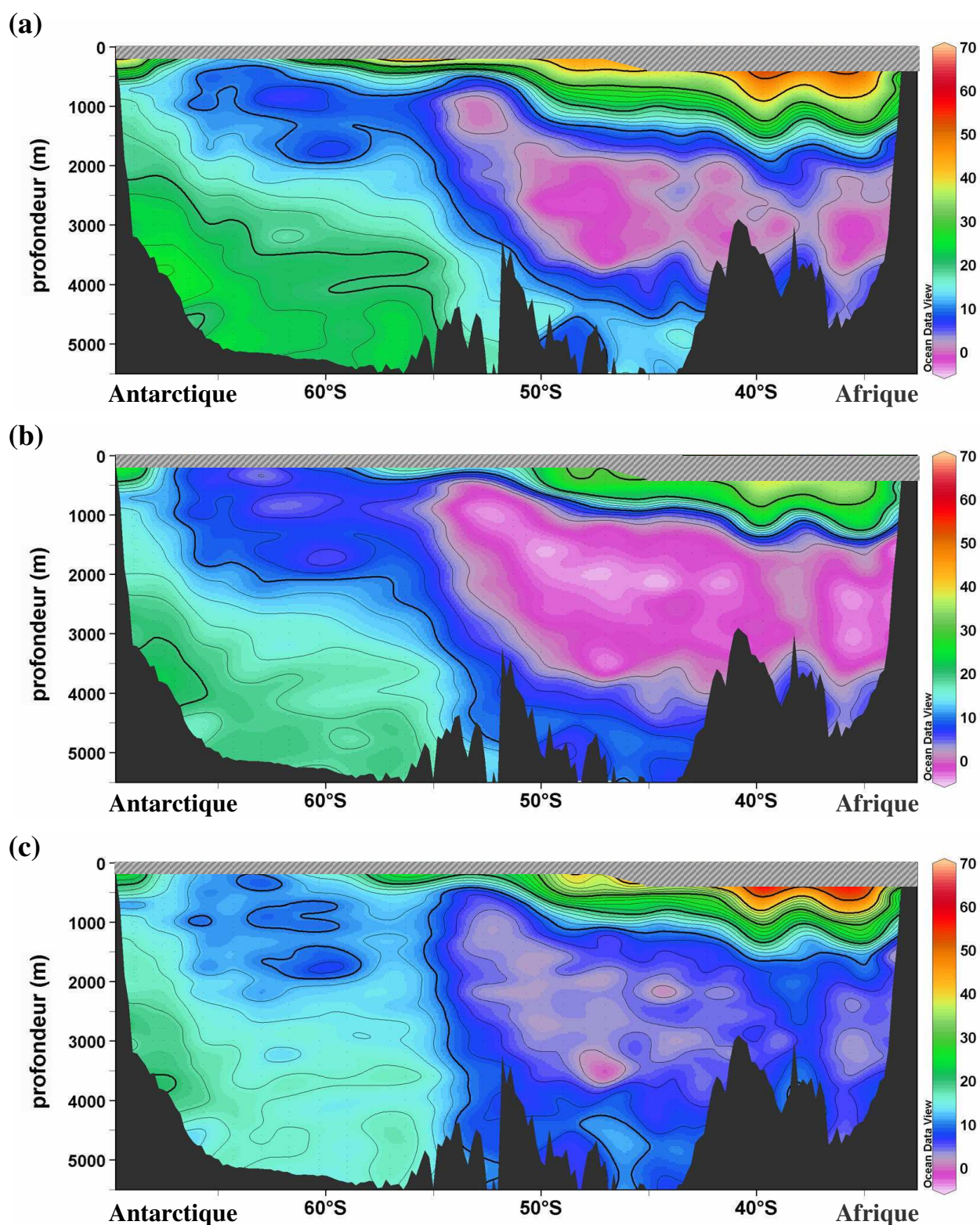


Figure 3.12 : Distribution du carbone anthropique (en  $\mu\text{mol/kg}$ ) le long de  $30^\circ\text{E}$  (section WOCE 106, campagne CIVA2, 1996). Estimations obtenues en utilisant a) la méthode de Chen ( $C^0$ ) corrigée ( $\alpha=12\%$ ), b) la méthode de Gruber ( $\Delta C^*$ ) corrigée ( $\alpha=12\%$ ) et c) la méthode TrOCA.



Au nord de 50°S, on observe aussi un bon accord entre le modèle et les trois méthodes directes pour ce qui est du plongement de l'Eau Antarctique Intermédiaire (AAIW) qui entraîne le carbone anthropique jusque vers 1500m de profondeur, comme le montre l'approfondissement vers le nord des isolignes de  $C^{\text{ant}}$ . On remarque toutefois que les concentrations de  $C^{\text{ant}}$  simulées par le modèle dans les eaux modales (500-1500m) sont plus faibles que celles déduites des observations : les concentrations maximales sous la couche de mélange (500m) sont de l'ordre de 30  $\mu\text{mol/kg}$  dans le modèle contre 40, 55 et 60  $\mu\text{mol/kg}$  respectivement avec la méthode de Gruber ( $\Delta C^*$ ), la méthode de Chen ( $C^0$ ) et la méthode TrOCA.

Dans l'océan profond le modèle suggère une très faible accumulation de carbone anthropique avec des concentrations toujours inférieures à 5  $\mu\text{mol/kg}$  sous 1500m de profondeur. Les résultats du modèle sont toutefois cohérents avec les estimations dérivées des observations en ce qui concerne le gradient nord-sud. On remarque cependant que bien que le minimum de  $C^{\text{ant}}$  associé à l'Eau Profonde Nord Atlantique (NADW) soit bien présent dans le modèle au nord de 50°S, il se situe entre 3000m et le fond alors que les estimations basées sur l'observation indiquent un minimum de  $C^{\text{ant}}$  vers 2000-3000m en accord avec le maximum de salinité caractéristique de la NADW. Dans l'Eau Profonde Circumpolaire (CDW) et l'Eau Antarctique de Fond (AABW) situées au sud du Front Polaire les concentrations de  $C^{\text{ant}}$  simulées par le modèle sont comprises entre 2 et 4  $\mu\text{mol/kg}$ . Les plus fortes concentrations de  $C^{\text{ant}}$  estimées à partir des observations dans l'AABW détectée au nord de 50°S ne sont pas reproduites par le modèle. En revanche, on remarque que ce dernier produit des concentrations sensiblement plus élevées dans le fond du bassin de Weddell-Enderby, mais qui sont concentrées en un seul noyau autour de 60°S (3-4  $\mu\text{mol/kg}$ ).

### c) Discussion

Pour comprendre l'origine des similitudes et des différences observées entre la distribution de  $C^{\text{ant}}$  dérivée des observations et celle simulée par le modèle OPA-PISCES, nous nous sommes d'abord intéressés à la structure en salinité simulée par le modèle dynamique OPA. La distribution de salinité obtenues le long de 30°E est comparée aux observations Figure 3.13. Il est important de noter que les simulations ont été réalisées avec un rappel à la salinité observée afin d'éviter une dérive du modèle dynamique. Et on s'aperçoit en effet que la distribution de salinité simulée par le modèle présente un très bon accord avec la salinité mesurée pendant la

campagne CIVA2. On remarque néanmoins que la structure tourbillonnaire observée dans la région du Courant des Aiguilles n'est pas reproduite car le modèle dynamique ne résout pas la méso-échelle. En revanche l'approfondissement du minimum de salinité au nord du Front Polaire (51°S) et qui est associé au plongement de l'AAIW est bien résolue et s'accompagne d'une pénétration de  $C^{ant}$  jusque vers 1500m qui est cohérente avec les estimations dérivées des observations (Figure 3.12).

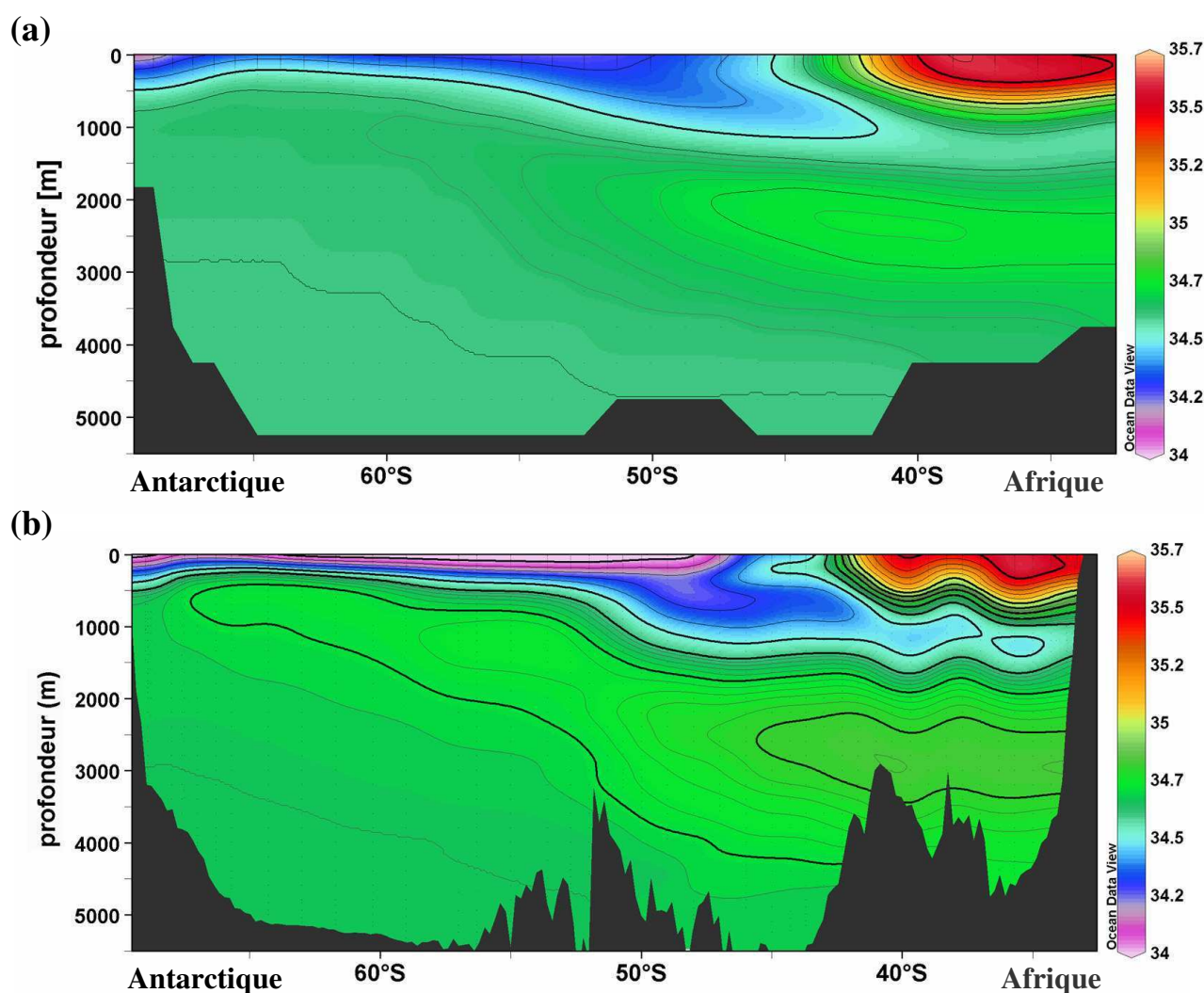


Figure 3.13 : Distribution de la salinité le long de 30°E : a) salinité simulée par le modèle OPA-PISCES pour l'année 1996 (simulations NOCES) et b) salinité mesurée pendant la campagne CIVA 2 (section WOCE I06, 1996).

La comparaison de la distribution du DIC simulé avec les données CIVA 2 (Figure 3.14) montre que la distribution du DIC à grande échelle est assez bien représentée par le modèle (gradient vertical dans les 1500 premiers mètres et maximum de DIC associé à la remontée des eaux profondes). En revanche on remarque que le modèle ne reproduit pas les faibles concentrations que l'on observe dans le cœur de la NADW, ni les fortes concentrations observées dans les eaux de fond vers 50°S et au sud de 65°S.

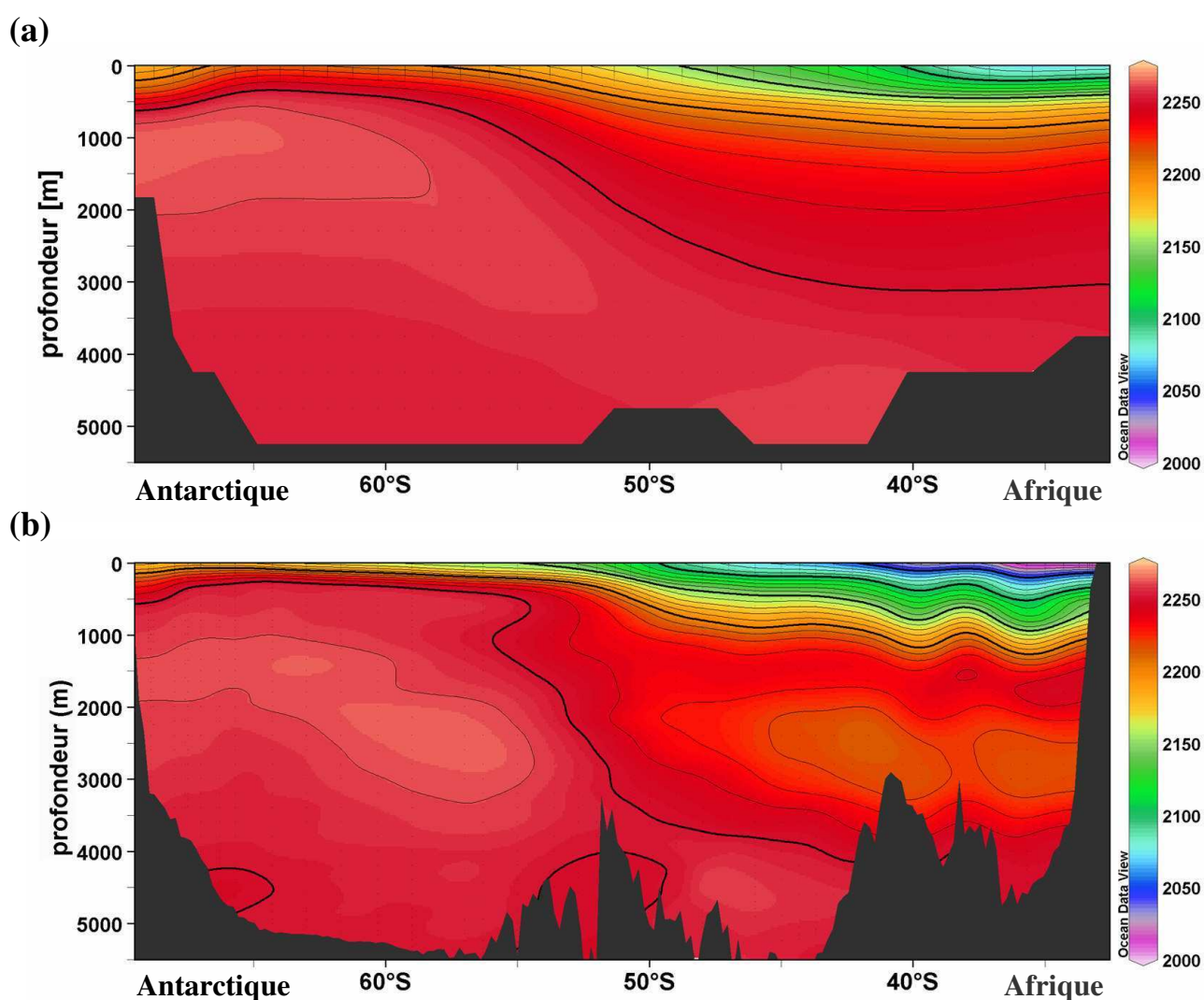


Figure 3.14 : Distribution du carbone inorganique dissous (DIC) le long de 30°E : a) DIC simulé par le modèle OPA-PISCES pour l'année 1996 (simulations NOCES) et b) DIC mesuré pendant la campagne CIVA 2 (section WOCE I06, 1996).

Nous avons vu que le modèle OPA-PISCES positionne le minimum de  $C^{\text{ant}}$  caractéristique de la NADW entre 3000m et le fond, ce qui n'est cohérent ni avec les estimations de  $C^{\text{ant}}$  basées sur l'observation, ni avec la position du maximum de salinité (2000-3000m). On remarque cependant que la même incohérence est observée sur la distribution des CFCs simulés par le modèle, celle-ci présentant un minimum coïncidant avec le minimum de  $C^{\text{ant}}$  (Figure 3.15a). Ce résultat met en évidence un défaut dans le transport des traceurs transitoires par le modèle qui pourrait être lié aux schémas d'advection et de diffusion verticale et horizontale.

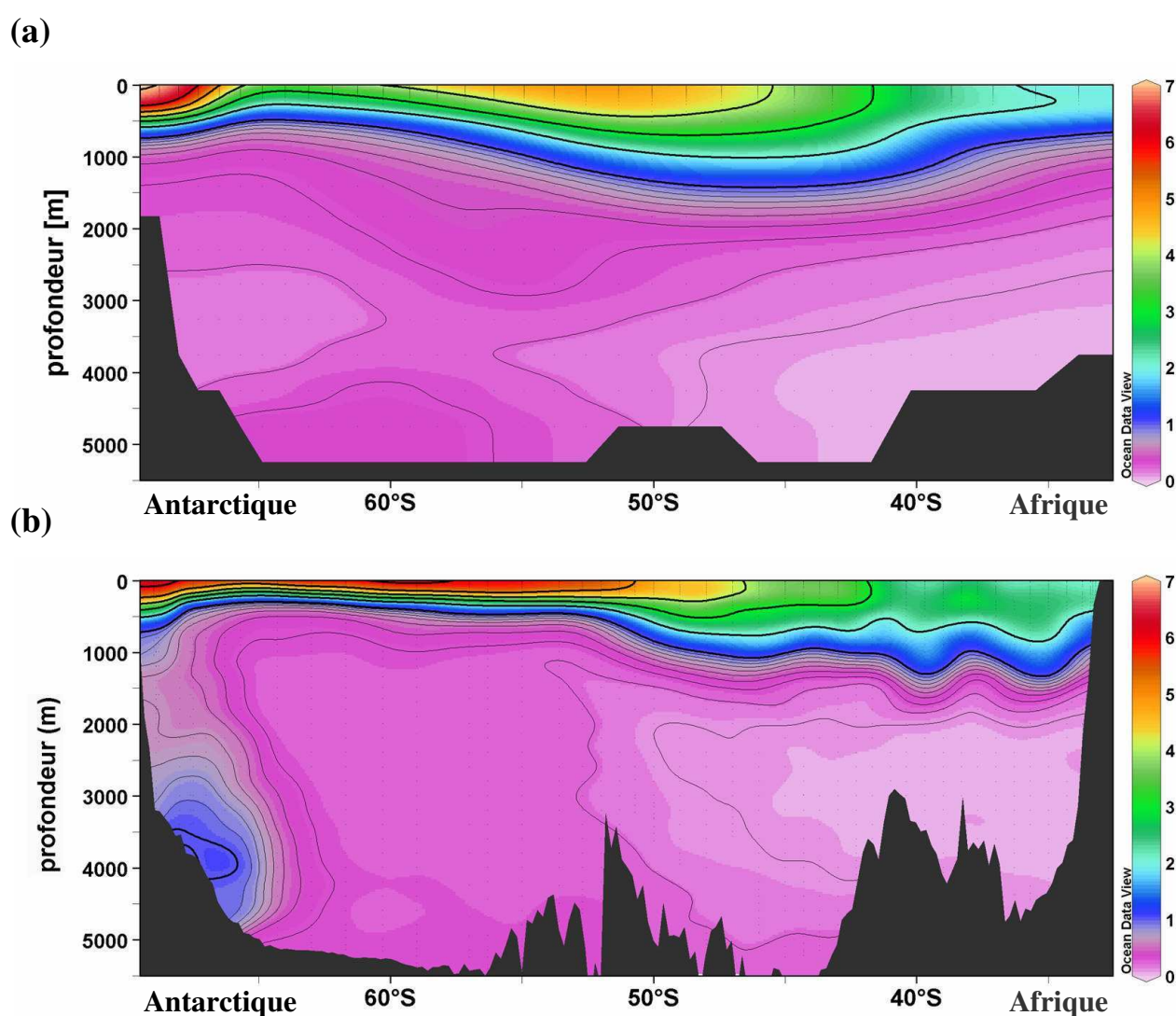


Figure 3.15 : Distribution des fréons (CFC11) le long de 30°E : a) CFC11 simulés par le modèle OPA-PISCES pour l'année 1996 (simulations NOCES) et b) CFC11 mesurés pendant la campagne CIVA 2 (section WOCE I06, 1996).

La comparaison de la distribution des CFCs simulés et observés montre également que le modèle ne reproduit pas le noyau de fortes concentrations de CFCs observé le long de la pente continentale et qui se serait formé dans la Baie de Prydz (à l'est de la section). En revanche, on remarque un bon accord entre les CFCs simulés et les concentrations mesurées dans le fond du Bassin de Weddell-Enderby. Ceci semble indiquer que le modèle résout correctement la formation des eaux de fond en Mer de Weddell. Par contre, la résolution du modèle ou les forçages ne permettent pas de composer numériquement la formation des eaux de fond de la Baie de Prydz.

La Figure 3.16 compare les relations  $C^{\text{ant}}/\text{CFCs}$  dérivées du modèle OPA-PISCES avec celles déduites des observations. On remarque que le modèle présente des gammes de CFCs très proches des observations dans l'AAIW ( $<5$  pmol/kg) et dans l'AABW originaire de la Mer de Weddell ( $<0,5$  pmol/kg). Mais simuler correctement la pénétration des CFCs ne conduit pas forcément à une bonne représentation de la pénétration de carbone anthropique, comme le montre la différence de pente qui indique une sous-estimation de l'accumulation de carbone anthropique par le modèle OPA-PISCES.

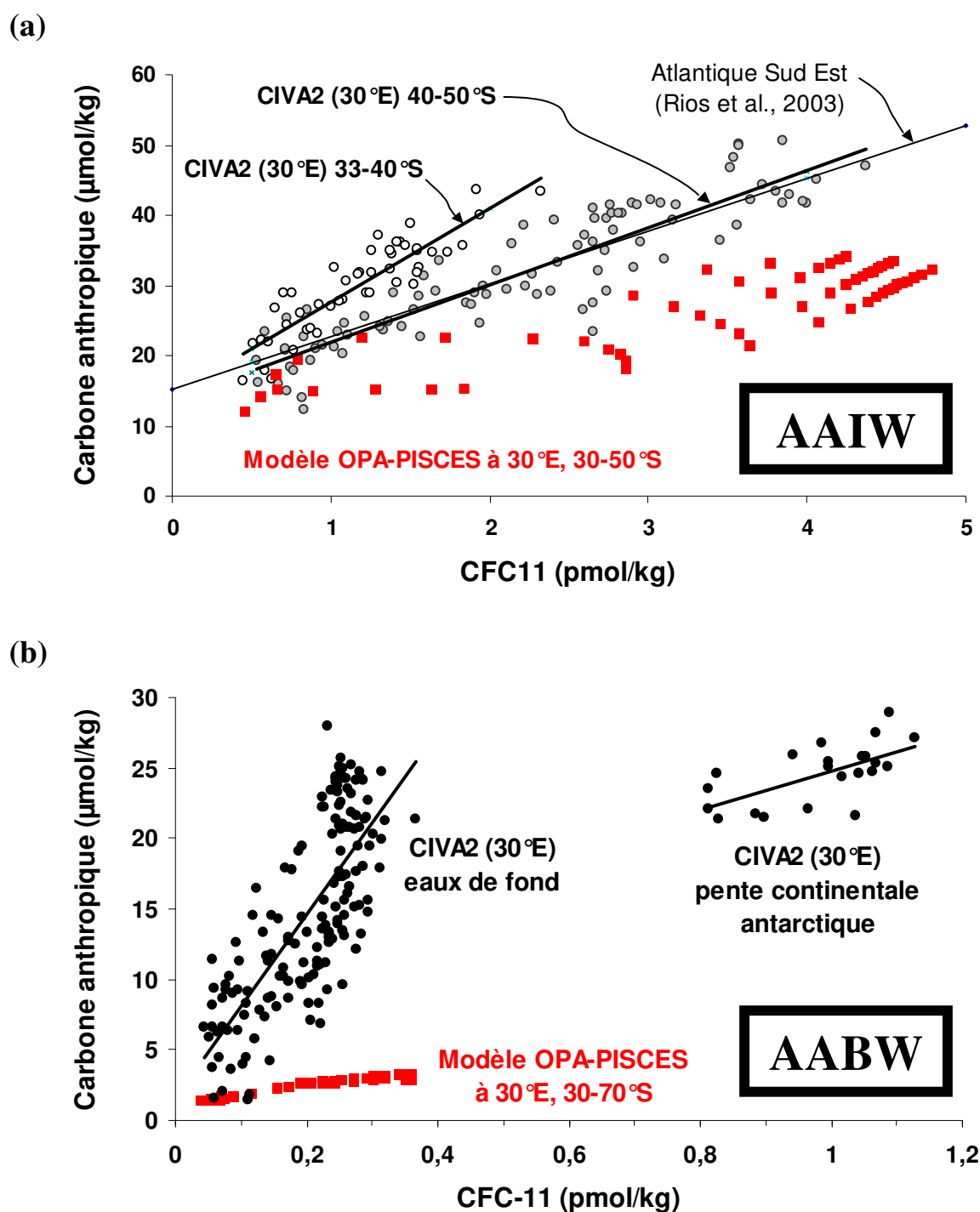


Figure 3.16 : Comparaison des relations carbone anthropique / CFC11 simulées par le modèle OPA-PISCES (simulations NOCES) et dérivées des observations CIVA 2 (voir Figure 3.8).



### **B - INVENTAIRES DE CARBONE ANTHROPIQUE**

#### **1 - Inventaires de carbone anthropique déduits des observations**

La Figure 3.17 présente les inventaires de carbone anthropique le long de la section WOCE I06 (30°E) calculés à partir des données CIVA2 (1996) en utilisant trois méthodes différentes, les méthodes de Chen ( $C^0$ ) et de Gruber ( $\Delta C^*$ ) corrigées et la méthode TrOCA. L'inventaire total est calculé pour chaque station de prélèvement en intégrant les concentrations de  $C^{\text{ant}}$  sur toute la colonne d'eau. Les estimations de la couche de mélange déduites des méthodes directes n'étant pas fiables, nous avons utilisé les concentrations de  $C^{\text{ant}}$  calculées à 200m (dans la Zone Antarctique) ou à 500m (aux moyennes latitudes) comme représentatives de toute la couche de mélange. On notera que, si cette approximation introduit un léger biais dans les inventaires de  $C^{\text{ant}}$ , la couche de mélange ne représente qu'une faible partie de la colonne d'eau et par conséquent l'erreur ne devrait pas excéder  $5 \text{ molC/m}^2$  au nord de la section (erreur de  $10 \text{ } \mu\text{mol/kg}$  en moyenne sur 500m) et  $2 \text{ molC/m}^2$  au sud (erreur de  $10 \text{ } \mu\text{mol/kg}$  en moyenne sur 200m).

Sur la Figure 3.17, nous avons divisé les inventaires en trois parties qui représentent la contribution de la partie supérieure de l'océan (couche de mélange et eaux modales), des eaux profondes (NADW et CDW) et des eaux de fond (AABW). On voit ainsi nettement que quelque soit la méthode considérée, l'essentiel du carbone anthropique accumulé aux moyennes latitudes est stocké dans la partie supérieure de l'océan, alors qu'aux hautes latitudes ce sont les eaux profondes et de fond (CDW et AABW) qui assurent l'essentiel du stockage de  $C^{\text{ant}}$ . Il est aussi intéressant de remarquer que bien que les concentrations de  $C^{\text{ant}}$  ne soient pas très élevées dans la CDW, celle-ci contribue pour plus de la moitié de l'inventaire total de  $C^{\text{ant}}$  au sud de 50°S et que la quantité de  $C^{\text{ant}}$  qu'elle a accumulée est proche de la quantité de  $C^{\text{ant}}$  accumulée dans les eaux de mode.

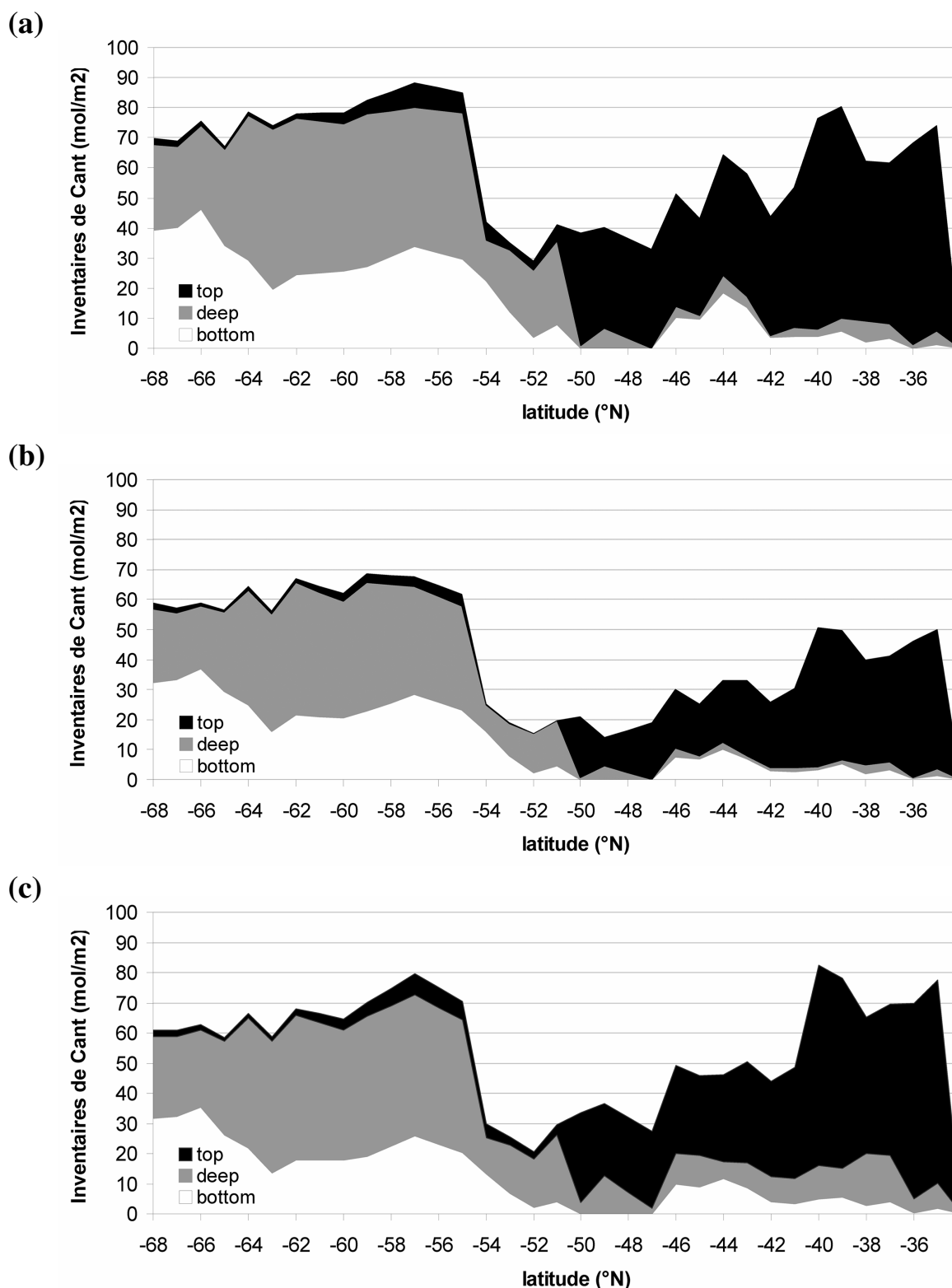


Figure 3.17 : Inventaires de carbone anthropique calculés le long de 30°E à partir des données CIVA 2 (1996) : a) méthode de Chen corrigée ( $\alpha=12\%$ ), b) méthode de Gruber corrigée ( $\alpha=12\%$ ) et c) méthode TrOCA. La colonne d'eau est divisée en trois parties : l'océan supérieur (top :  $\sigma_\theta < 27,7$ ), les eaux profondes (deep :  $\sigma_\theta = 27,7-27,86$ ) et les eaux de fond (bottom :  $\sigma_\theta > 27,7 + CFC11 > 0,8 \text{ pmol/kg}$ ).



Les inventaires calculés en utilisant les trois méthodes directes sont comparés Figure 3.18. Les inventaires qui correspondent à la Figure 3.17a,b,c sont représentés par les lignes épaisses, tandis que les lignes plus fines indiquent les limites basses et hautes des deux méthodes de back-calculation, la limite basse correspondant à la version non corrigées ( $\alpha=0$ ) et la limite haute à la version corrigée pour une sous-saturation d'oxygène  $\alpha=20\%$ . On peut ainsi visualiser l'incertitude associée au choix de la méthode par rapport à l'incertitude liée à la prise en compte de la couverture de glace. On s'aperçoit tout de suite de l'importance du problème lié à la sous-saturation d'oxygène pour les eaux situées au sud du Front Polaire ( $51^\circ\text{S}$ ), les inventaires passant du simple au double lorsque les méthodes de back-calculation sont corrigées pour une sous-saturation moyenne d'oxygène  $\alpha=12\%$ . On remarque aussi que les inventaires obtenus dans ce dernier cas ( $60$  à  $80 \text{ molC/m}^2$ ) sont cohérents avec ceux déduits de la méthode TrOCA. Au nord du Front Polaire, on observe un bon accord entre la méthode TrOCA et la méthode de Chen ( $C^0$ ), alors que les inventaires déduits de la méthode de Gruber ( $\Delta C^*$ ) sont systématiquement plus faibles d'environ  $20 \text{ molC/m}^2$ . Notons cependant que, quelque soit la méthode utilisée, les inventaires de  $C^{\text{ant}}$  ne diffèrent pas de plus de  $30 \text{ molC/m}^2$ , ce qui est peu en comparaison des différences mises en évidence dans la Zone Antarctique.

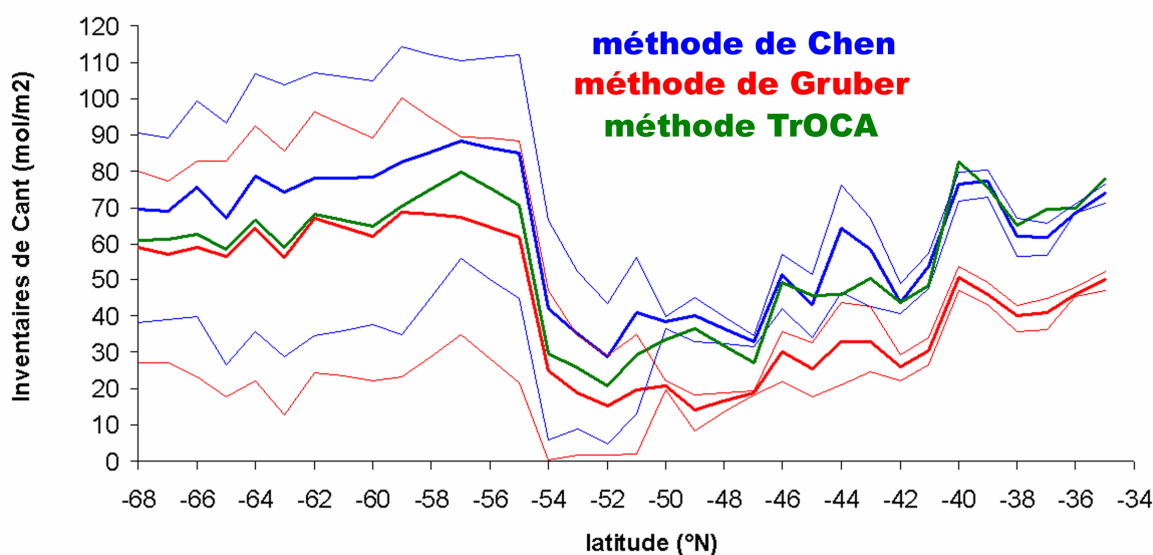


Figure 3.18 : Comparaison des inventaires de carbone anthropique calculés le long de  $30^\circ\text{E}$  à partir des données CIVA 2 (1996) suivant différentes méthodes : la méthode TrOCA (en vert) et les méthodes de Chen et de Gruber initiales (limites inférieures) et corrigées pour une sous-saturation d'oxygène sous la couverture de glace  $\alpha=12\%$  (traits épais) et  $\alpha=20\%$  (limites supérieures).

## 2 - Inventaires de carbone anthropique déduits du modèle OPA-PISCES

La Figure 3.19 présente les inventaires de carbone anthropique simulés par le modèle OPA-PISCES le long de 30°E pour l'année 1996. Les contributions respectives de la partie supérieure de l'océan, des eaux profondes et des eaux de fond sont représentées. Dans le modèle l'essentiel du carbone anthropique s'accumule dans les Eaux de Mode aux moyennes latitudes et dans les Eaux Profondes Circumpolaires aux hautes latitudes, tandis que la contribution des eaux de fond est insignifiante. En comparant la Figure 3.19 avec la Figure 3.17a,b,c on s'aperçoit que les inventaires déduits du modèle au nord du Front Polaire (51°S) sont proches des inventaires déduits des observations. On remarque toutefois que le modèle produit des inventaires plus faibles de 10 à 20 molC/m<sup>2</sup>, ce qui s'explique essentiellement par la très faible contribution des eaux de fond. Dans la Zone Antarctique les conséquences de la très faible accumulation de C<sup>ant</sup> dans les eaux de fond obtenue par le modèle est encore plus frappante. En effet, alors que l'accumulation de C<sup>ant</sup> dans l'océan supérieur et profond semble assez cohérente avec les observations, l'inventaire total de C<sup>ant</sup> ne dépasse pas 20 molC/m<sup>2</sup>.

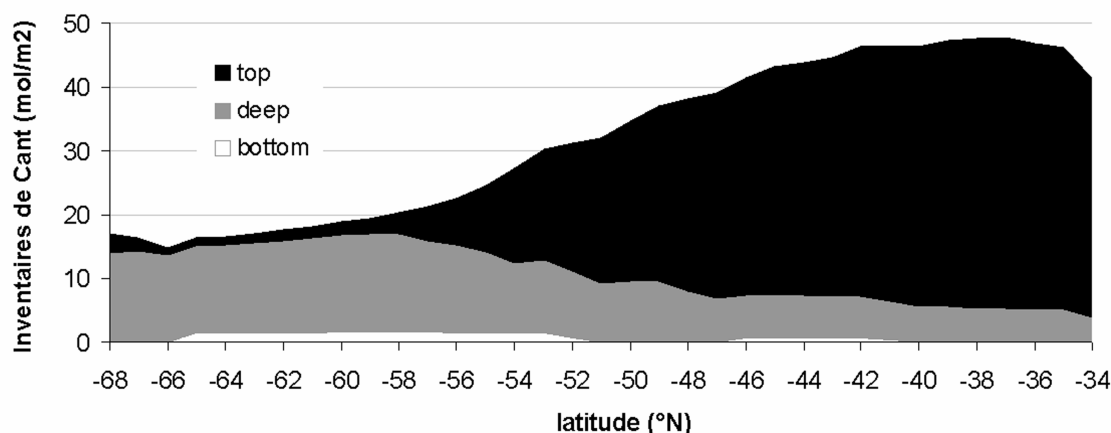


Figure 3.19 : Inventaires de carbone anthropique simulés par le modèle OPA-PISCES le long de 30°E pour l'année 1996 (simulations NOCES). La colonne d'eau est divisée en trois parties : l'océan supérieur (top :  $\sigma_\theta < 27,7$ ), les eaux profondes (deep :  $\sigma_\theta = 27,7-27,86$ ) et les eaux de fond (bottom :  $\sigma_\theta > 27,7$ ).

### CONCLUSION

L'évaluation de la pénétration du carbone anthropique à la frontière Indien-Atlantique présentée dans ce chapitre était motivée par la nécessité de réconcilier les estimations de carbone anthropique avec les mesures d'autres traceurs transitoires tels que les fréons. Nous avons vu que la technique de back-calculation permettant d'isoler le signal anthropique des mesures de carbone inorganique dissous doit être utilisée avec prudence. Pour l'Océan Austral en particulier, nous avons montré que la méthode de calcul doit être corrigée afin de prendre en compte la sous-saturation de l'oxygène sous la couverture de glace. La méthode ainsi corrigée et appliquée aux données CIVA2 le long de 30°E conduit à des résultats qui apparaissent plus cohérents avec la distribution des fréons (Lo Monaco et al., 2005a). Nous avons également obtenu un bon accord entre les estimations dérivées de la technique de back-calculation et celles dérivées de la méthode TrOCA (Lo Monaco et al., 2005b).

Le résultat le plus marquant de cette étude est l'estimation d'une plus forte accumulation de carbone anthropique aux hautes latitudes ( $60\text{-}80 \text{ molC/m}^2$ ) que dans la région des moyennes latitudes ( $\sim 50 \text{ molC/m}^2$ ). Nous avons vu que les inventaires obtenus au nord du Front Polaire ( $30\text{-}50^\circ\text{S}$ ) sont cohérents avec les études antérieures, tandis que dans la Zone Antarctique ( $50\text{-}70^\circ\text{S}$ ) nos estimations sont deux à trois fois plus élevées que ce qui était estimé précédemment aussi bien à partir des observations que des modèles (e.g. Orr et al., 2001 ; Sabine et al., 2004a). Ainsi, si les résultats que nous avons obtenus à 30°E sont vérifiés dans d'autres secteurs de l'Océan Austral, le bilan de carbone contemporain pourrait être révisé de manière significative.

Une comparaison directe de nos estimations basées sur l'observation avec les résultats du modèle océanique global OPA-PISCES à 30°E montre une bonne cohérence des inventaires de carbone anthropique aux moyennes latitudes. En revanche, le modèle sous-estime l'invasion du carbone anthropique au sud de 50°S. La comparaison des CFCs simulés et observés explique en grande partie l'origine des différences de carbone anthropique : la pénétration des deux traceurs dans les eaux de surface et les eaux modales est bien résolue par le modèle, tandis que le gradient horizontal révélé par les observations dans l'océan profond n'est pas correctement simulé. En particulier nous avons vu que le modèle ne reproduit pas le noyau d'Eau de Fond Antarctique riche en carbone anthropique et en CFCs détecté le long de la pente continentale à partir des observations et qui se serait vraisemblablement formé dans la Baie de Prydz.



---

## CHAPITRE 4 :

# ETUDE DE LA VARIATION DECENNALE DU CYCLE DU CARBONE DANS LES EAUX DE MODE DE L'OCEAN INDIEN

---

INTRODUCTION	137
<b>1 - Caractérisation des Eaux de Mode dans l'Océan Indien Sud Ouest</b>	<b>138</b>
<b>2 - Evolution décennale des propriétés physiques et biogéochimiques</b>	<b>146</b>
a) Température et salinité	146
b) Carbone inorganique dissous	147
c) Oxygène, alcalinité et nitrates	153
<b>3 - Accumulation de carbone anthropique</b>	<b>158</b>
<b>4 - Discussion</b>	<b>163</b>
a) Evolution décennale du système dynamique	163
b) Evolution décennale de l'activité biologique	164
c) Evolution décennale du cycle du carbone	166
CONCLUSION	169



### **INTRODUCTION**

Dans le chapitre précédent nous avons porté notre attention sur la distribution spatiale du carbone anthropique et ses inventaires. Nous avons constaté des écarts significatifs suivant les méthodes et avons mis en évidence l'incertitude liée à l'hypothèse de saturation de l'oxygène pour les méthodes basées sur l'observation. Dans le Chapitre 2 nous avons discuté une autre source d'erreur potentielle pour ces méthodes qui est liée à l'hypothèse de stationnarité. Ce quatrième et dernier chapitre a pour objectif d'évaluer l'évolution décennale du cycle du carbone océanique en réponse à l'invasion de CO<sub>2</sub> anthropique et en relation avec l'évolution décennale des processus dynamiques et biologiques capables de modifier la répartition du carbone dans l'océan. Nous avons focalisé notre étude sur les Eaux de Mode formées dans l'Océan Indien (STMW et SAMW, Hanawa et Talley, 2000). Celles-ci offrent un terrain idéal pour ce type d'étude de part leur capacité à accumuler des quantités importantes de carbone anthropique (e.g. Lo Monaco et al., 2005a), leur sensibilité aux modifications des forçages atmosphériques (e.g. Wong et al., 1999 ; Bindoff et McDougall, 2000 ; Gille, 2002 ; Bryden et al., 2003) et leur rôle dans le contrôle de la production primaire aux basses latitudes (Sarmiento et al., 2004 ; Marinov et al., 2006). De plus, ces masses d'eau pourraient se trouver de nouveau en contact avec l'atmosphère dans quelques décennies. Etudier leur évolution à cette échelle est donc fondamental pour apprécier la qualité des prédictions climatiques.

Notre étude est basée sur les observations GEOSECS (1978), INDIGO (1985), WOCE (1995) et OISO (1998-2001). Cette série de mesures physiques et biogéochimiques qui couvre les trente dernières années constitue une base solide pour étudier l'évolution décennale du cycle du carbone dans l'océan. Dans un premier temps, nous avons réalisé une comparaison directe des paramètres physiques (température et salinité) et biogéochimiques (DIC, alcalinité et oxygène) mesurées dans les Eaux de Mode aux différentes périodes, ce qui nous apporte les premiers éléments pour comprendre l'origine des variations de DIC observées. En effet, si une partie de la variabilité du DIC est directement liée à l'accumulation de carbone anthropique ( $C^{ant}$ ), une seconde partie reflète la variabilité naturelle de l'océan et/ou l'impact du changement climatique (modification des pompes physiques et biologiques). Cette première approche va également nous fournir des éléments importants pour le calcul de  $C^{ant}$  à partir des méthodes présentées dans le Chapitre 2. Pour dissocier l'augmentation d'origine anthropique de la variabilité intrinsèque océanique nous avons ensuite utilisé deux de ces méthodes, la méthode du DIC préformé ( $C^0$ ) et la méthode TrOCA. Cette étude devrait fournir des éléments décisifs pour la validation et l'amélioration des modèles océan-carbone.

### 1 - Caractérisation des Eaux de Mode dans l'Océan Indien Sud-Ouest

Les Eaux de Mode se forment pendant la période hivernale dans la large bande frontale qui sépare la zone Subtropicale et la zone Antarctique. Alors que la source principale de l'Eau Antarctique Intermédiaire (AAIW) se situe dans le Pacifique Sud-Est, des types d'Eau de Mode moins denses, l'Eau de Mode Subtropicale (STMW) et l'Eau de Mode Subantarctique (SAMW), se forment dans l'Océan Indien Sud (Hanawa et Talley, 2000). Le processus de formation de ces eaux est très étroitement lié à l'intensité du mélange vertical qui crée une couche homogène dans les premières centaines de mètres de l'océan. Aux moyennes latitudes de l'Océan Indien la couche de mélange est généralement plus profonde dans la partie centrale et est du bassin (Figure 4.1).

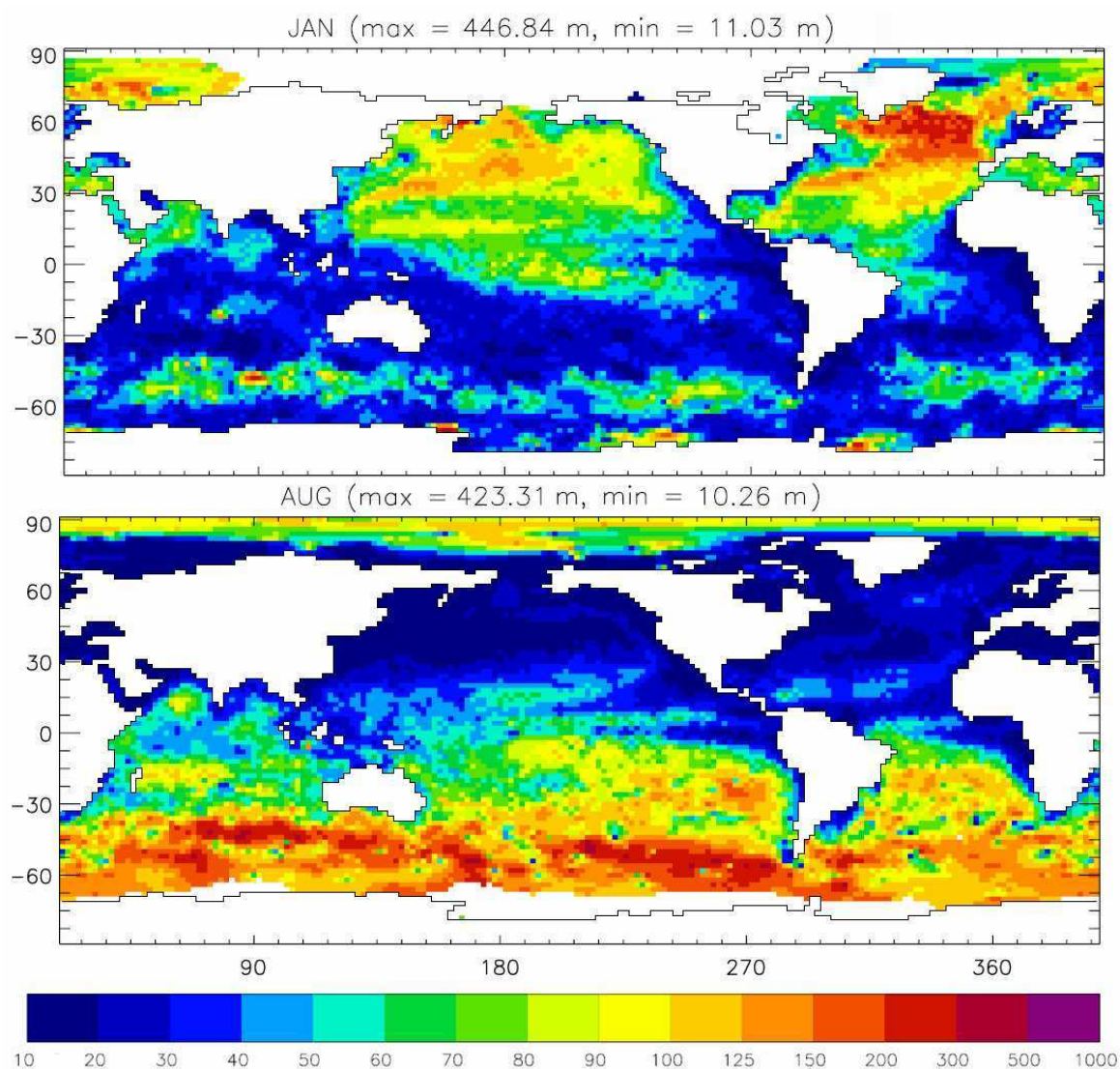


Figure 4.1 : Climatologie de la profondeur de la couche de mélange (en mètre) pour le mois de janvier (été austral) et août (hiver austral) établie sur un critère de température (différence de 0,2°C avec la surface). D'après de Boyer Montégut et al. (2004).



Cette caractéristique est confirmée par les mesures réalisées pendant les campagnes OISO d'hiver qui montrent une couche de mélange importante sur le trajet Est (jusqu'à 500m), mais plus modérée sur le trajet Ouest (200-300m). Sur la Figure 4.2 qui présente les profils de température et de DIC mesurés en 1998 sur le trajet Est à 40°S-77°S, on observe une très forte homogénéité des eaux en hiver dans les 500 premiers mètres de l'océan. Lorsque l'océan de surface se réchauffe les eaux sous-jacentes, plus denses, sont coupées du contact avec l'atmosphère. A la base de la couche de mélange hivernal on remarque la persistance d'une couche d'eau homogène vers 500-600m de profondeur qui identifie la SAMW.

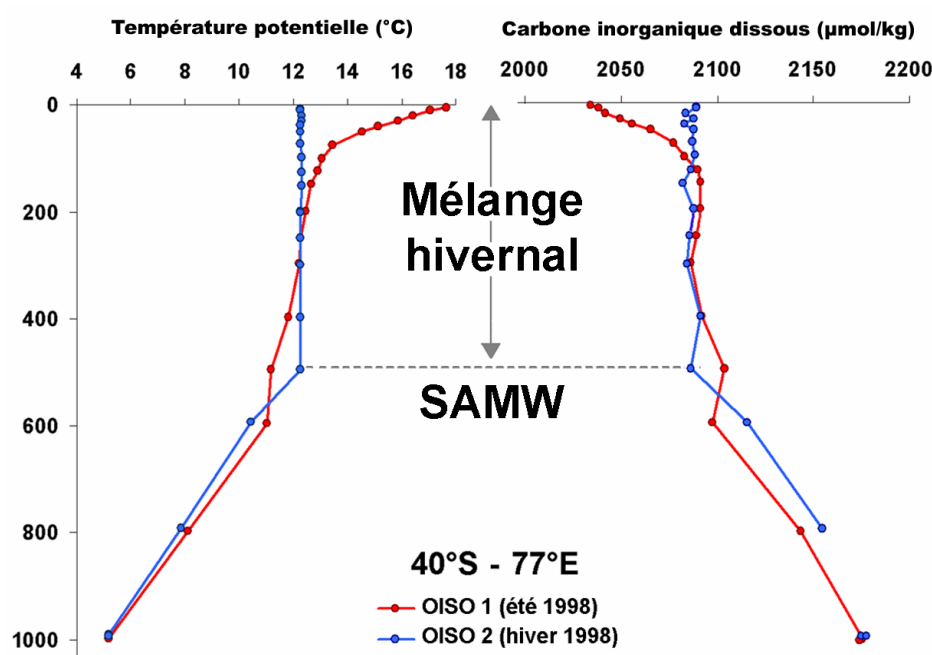


Figure 4.2 : Profils de température potentielle et DIC mesurés pendant OISO 1 et 2 (1998) à 40°S, 77°E (station 15) entre la surface et 1000m de profondeur.

Les différents types d'Eau de Mode se distinguent en premier lieu par leur densité. L'AAIW est caractérisée par une densité potentielle ( $\sigma_\theta$ ) supérieure à 27, tandis que la gamme caractéristique de la STMW et de la SAMW dans l'Océan Indien se situe respectivement vers 26,6 et 26,8. Les Figures 4.3 et 4.4 montrent la répartition des Eaux de Mode observées avec les données OISO en relation avec la distribution du DIC et du carbone anthropique ( $C^{ant}$ ). On remarque que l'approfondissement des isopycnes observé aux moyennes latitudes, qui traduit la plongée des Eaux de Mode vers les basses latitudes, s'accompagne d'un approfondissement des isolignes de DIC et de  $C^{ant}$ . Au nord de 40°S les concentrations de  $C^{ant}$  apparaissent relativement homogènes dans la STMW et la SAMW situées entre 300m et 800m de profondeur (30-70 μmol/kg) en comparaison du DIC qui présente un gradient vertical important. On remarque toutefois que les

deux méthodes de calcul suggèrent une accumulation plus importante de  $C^{ant}$  autour de 30°S et le long du trajet Est en comparaison du trajet Ouest.

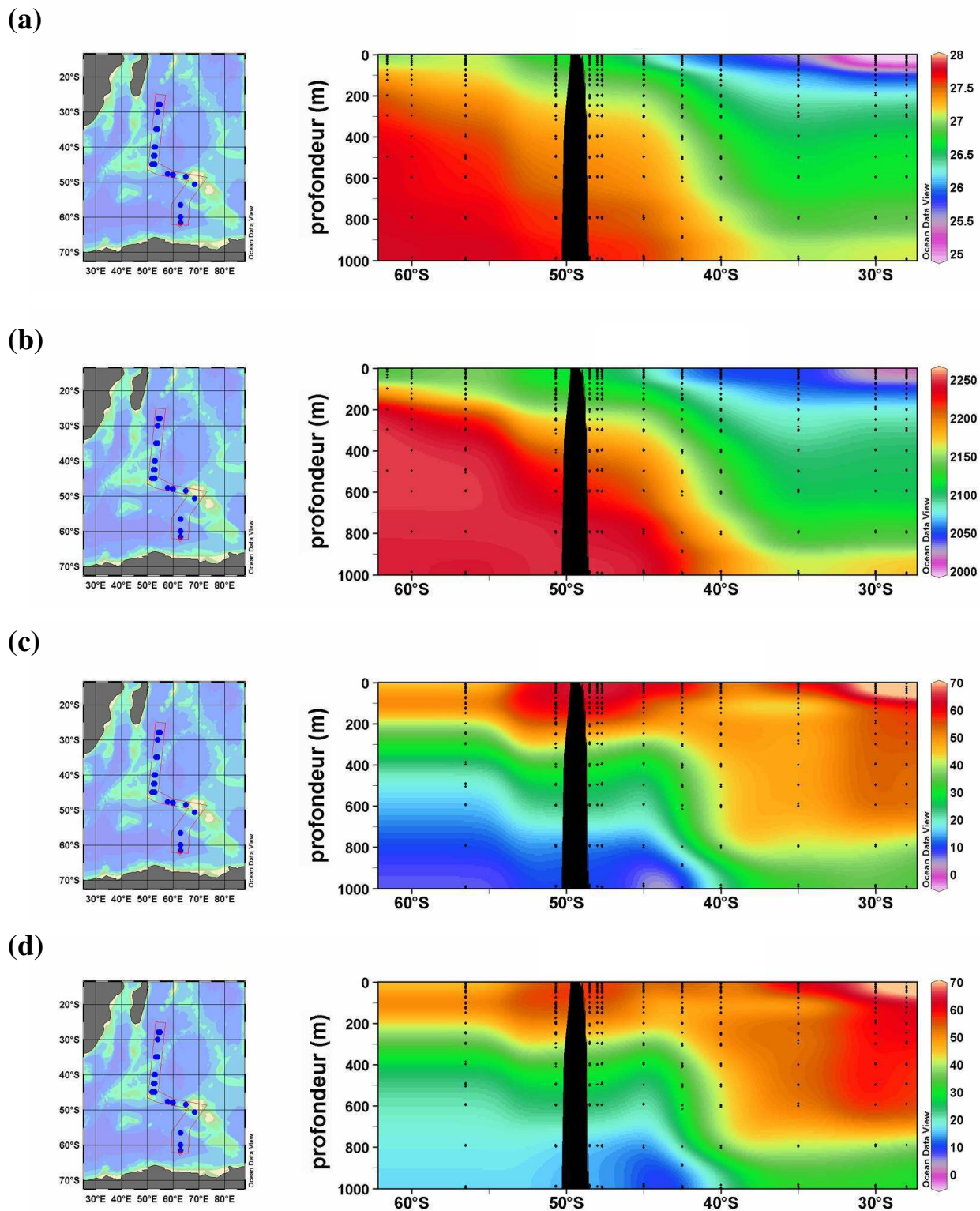
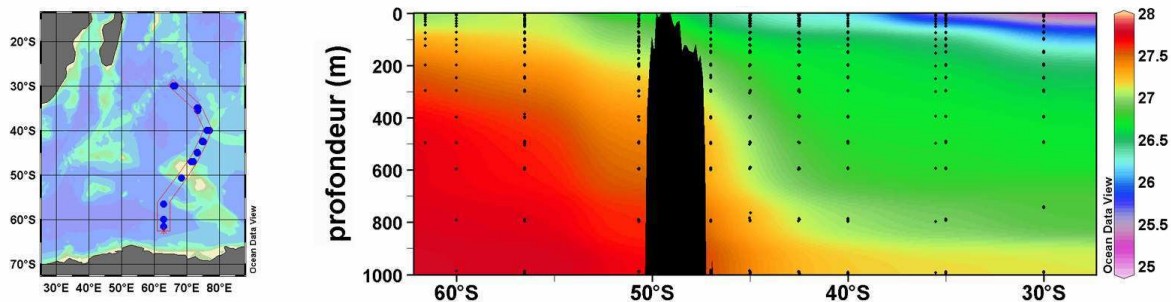
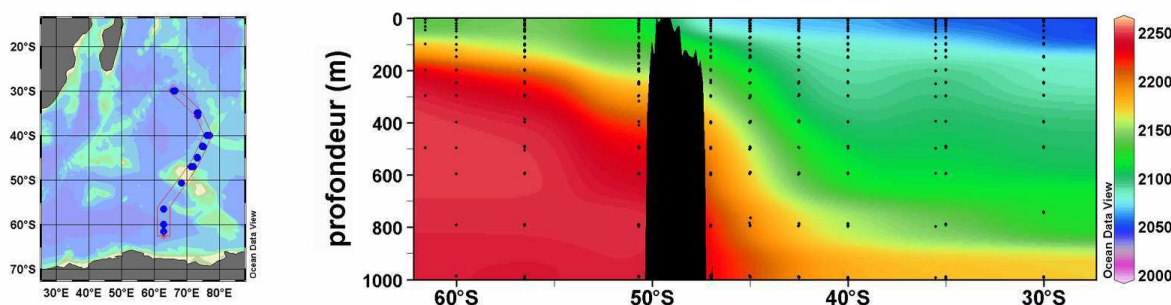


Figure 4.3 : Distribution entre la surface et 1000m le long du trajet Ouest de a) densité potentielle, b) carbone inorganique dissous (DIC), c) carbone anthropique calculé par la méthode de Chen, d) carbone anthropique calculé par la méthode TrOCA (données OISO 1 à 6).

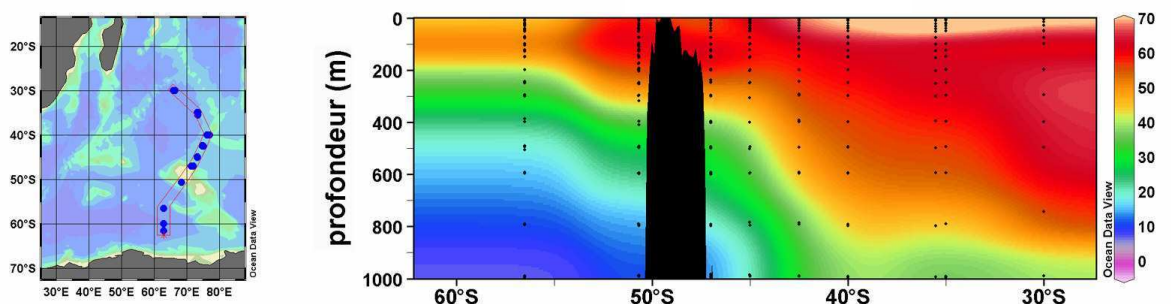
(a)



(b)



(c)



(d)

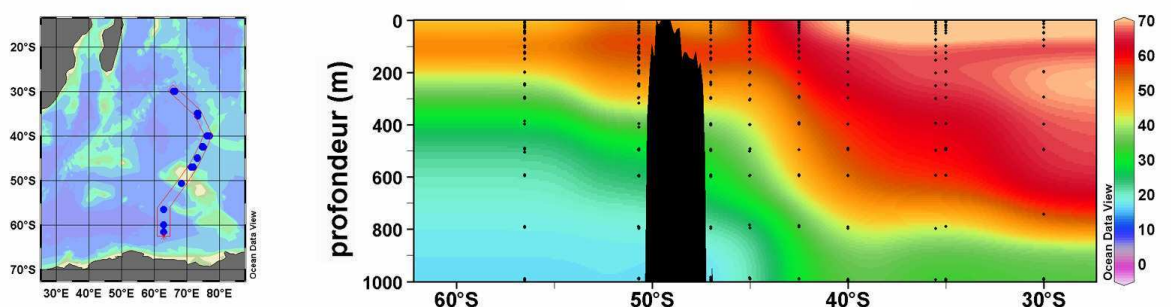


Figure 4.4 : Distribution entre la surface et 1000m le long du trajet Est de a) densité potentielle, b) carbone inorganique dissous (DIC), c) carbone anthropique calculé par la méthode de Chen, d) carbone anthropique calculé par la méthode TrOCA (données OISO 1 à 6).



Les Figures 4.5 et 4.6 présentent des cartes de la distribution du DIC et de  $C^{ant}$  à différentes profondeurs obtenues en combinant les données WOCE et OISO prélevées sur la période 1995-2000, ce qui permet de mieux visualiser les structures horizontales et notamment le contraste Est/Ouest. Les données WOCE et OISO combinées mettent ainsi en évidence une zone de minimum de DIC dans l'ouest du bassin Indien (Figure 4.5). Cette caractéristique est très étroitement liée à la densité qui est plus faible dans cette zone. La Figure 4.6 nous montre que la répartition de  $C^{ant}$  à profondeur constante n'est pas aussi dépendante de la densité que le DIC. En effet, bien que la zone de plus faible densité observée dans l'ouest du bassin soit associée à des concentrations élevées de  $C^{ant}$ , la plus forte accumulation est observée dans la partie centrale, lieu de formation probable de la SAMW.

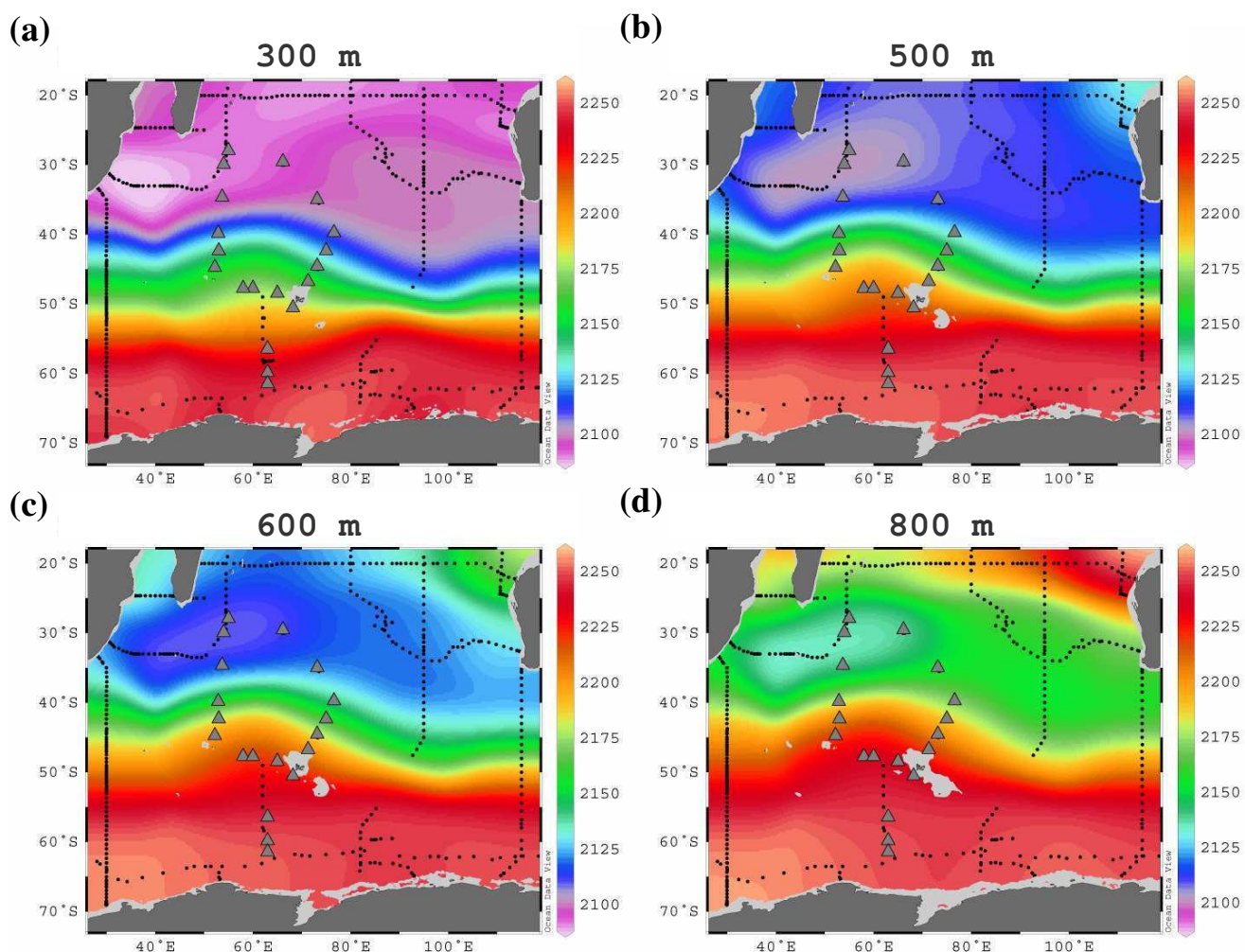


Figure 4.5 : Distribution du carbone inorganique dissous (DIC) à différentes profondeurs : a) 300m, b) 500m, c) 600m et d) 800m (données WOCE et OISO 1 à 6).

Pour déceler l'évolution décennale du DIC dans les Eaux de Mode sur la période 1978-2001 et quantifier la part anthropique ( $C^{\text{ant}}$ ), nous avons choisi de nous concentrer plus particulièrement sur les stations situées au nord du Front Subtropical où l'accumulation de carbone anthropique est maximale. Afin d'étudier le contraste Est/Ouest, deux secteurs de comparaison ont été définis, le secteur Ouest dans la zone de minimum de DIC et le secteur Est dans la zone de maximum de  $C^{\text{ant}}$  (Figure 4.7). Dans chacun de ces secteurs on dispose de mesures réalisées pendant les campagnes GEOSECS, INDIGO, WOCE et OISO.

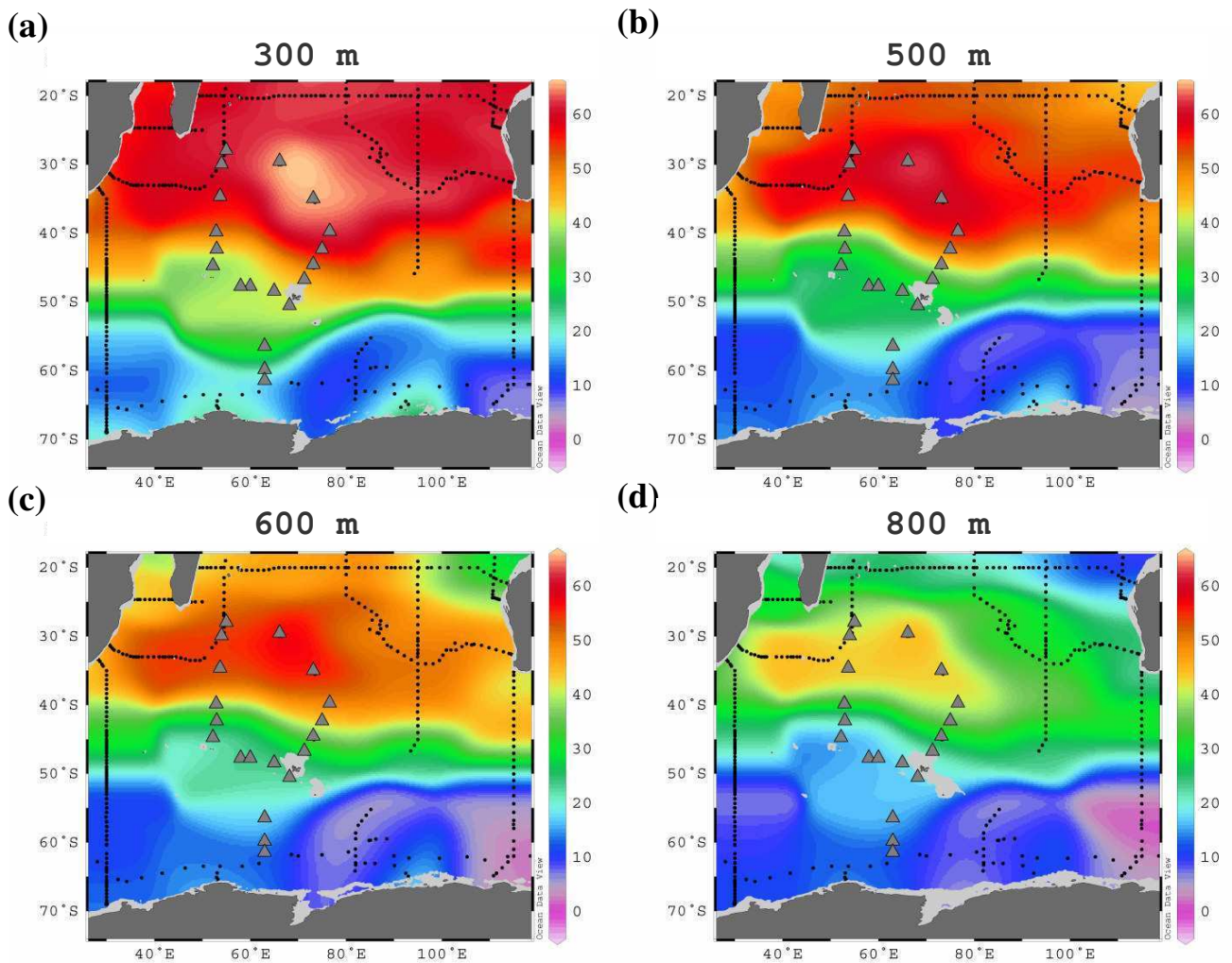


Figure 4.6 : Distribution du carbone anthropique ( $C^{\text{ant}}$ , méthode TrOCA) à différentes profondeurs : a) 300m, b) 500m, c) 600m et d) 800m (données WOCE et OISO 1 à 6).

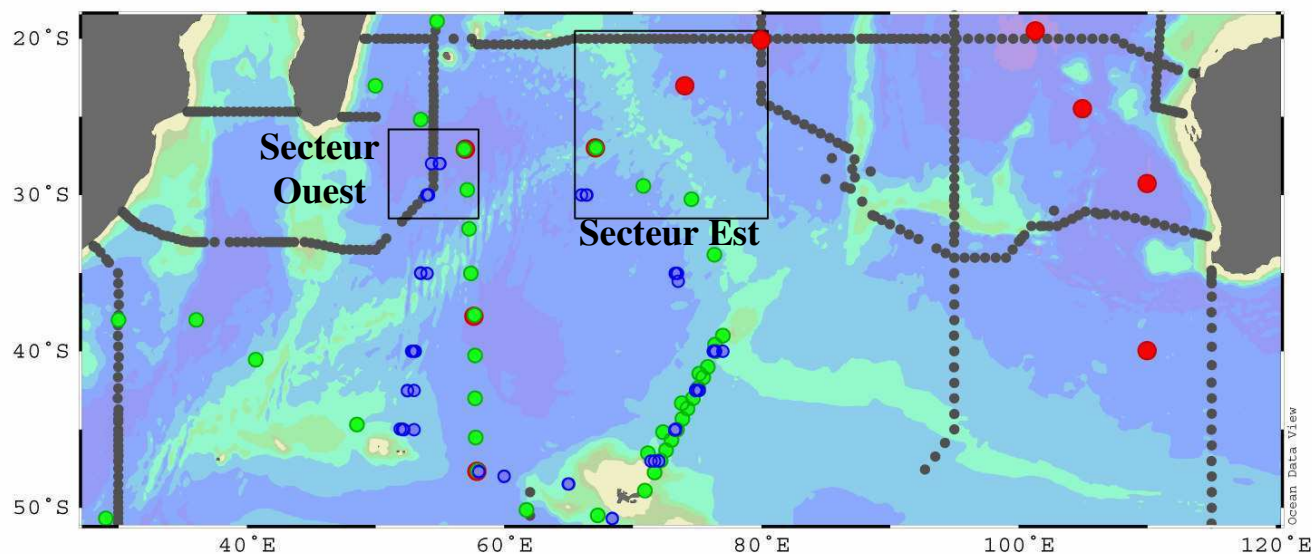


Figure 4.7 : Carte positionnant les stations GEOSECS (rouge), INDIGO (vert), WOCE (gris) et OISO (bleu) ainsi que les deux secteurs de comparaison que nous avons choisis .

Afin de s'assurer de l'homogénéité spatiale dans les secteurs Ouest et Est délimités sur la Figure 4.7, nous avons établi un diagramme Température-Salinité à partir de l'ensemble des mesures réalisées dans ces deux secteurs (Figure 4.8). On remarque ainsi que les données de température et de salinité forment un ensemble homogène entre 300m et 800m, dans la gamme de densité de la STMW et SAMW ( $\sigma_\theta=26,5-27,0$ ). En particulier on n'observe pas de différence significative entre le secteur Ouest et le secteur Est, ni entre les mesures réalisées aux stations OISO et WOCE qui sont pourtant éloignées de plus de mille kilomètres dans le secteur Est. On remarque en revanche qu'il existe de faibles variations à l'échelle décennale.



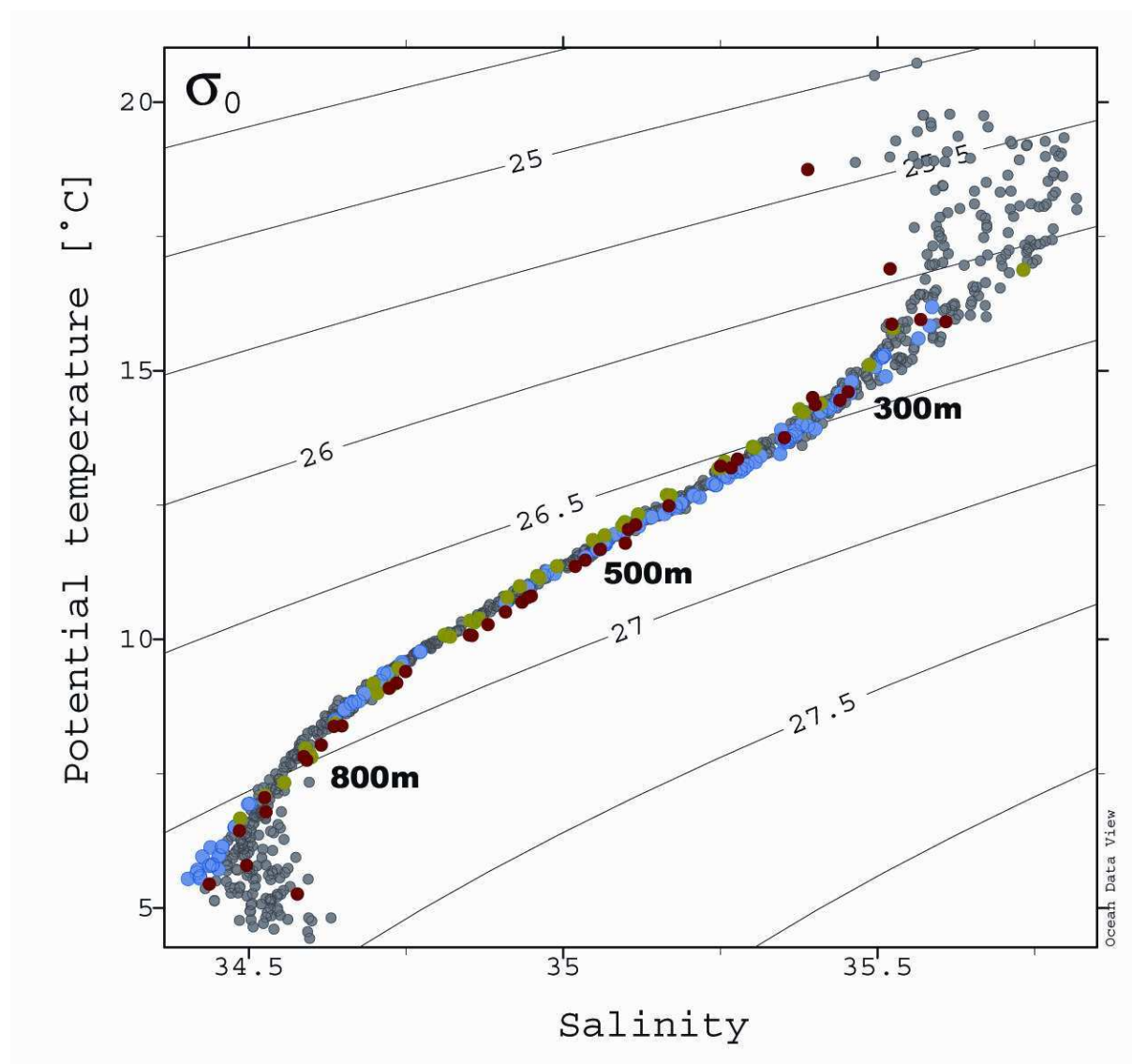


Figure 4.8 : Diagramme T-S (Température potentielle – Salinité) des eaux situées entre 200m et 1000m dans les deux secteurs de comparaison définis Figure 4.7. La densité potentielle ( $\sigma_\theta$ ) est également indiquée. Données GEOSECS (rouge), INDIGO (vert), WOCE (gris) et OISO (bleu).

### 2 - Evolution décennale des propriétés physiques et biogéochimiques

#### a) **Température et salinité**

Nous avons vu que les données de température et de salinité récoltées dans l'ouest et le centre du bassin Indien (secteurs Ouest et Est) montrent une bonne homogénéité spatiale de la structure hydrologique à la profondeur des Eaux de Mode Subtropicale et Subantarctique (300-800m), tandis que de petites variations de densité sont visibles dans le temps (Figure 4.8).

#### Variabilité temporelle de la structure en densité :

Dans un premier temps nous avons évalué les variations de densité en se plaçant à profondeur constante. Dans les deux secteurs identifiés sur la figure 4.7 on observe une diminution de la densité de GEOSECS (1978) à INDIGO (1985) qui apparaît maximale vers 500-600m (-0,05), alors que les données WOCE et OISO qui couvrent la période 1995-2001 présentent une structure en densité très similaire. Dans les eaux situées entre 300m et 500m, la diminution de densité observée entre 1978 et 1985 est suivie d'une augmentation sensiblement égale qui ramène la densité moyenne mesurée en 1995 à sa valeur de 1978. Dans les eaux plus denses en revanche, on n'observe pas de variation importante entre INDIGO, WOCE et OISO (1985-2001), à l'exception des eaux situées vers 700-800m dans le secteur Ouest où la densité diminue progressivement entre 1978 et 1995. On s'aperçoit ainsi que la variabilité dynamique à l'échelle décennale n'est pas uniforme dans les Eaux de Mode. En effet, sur la période 1978-1995 nous avons observé des variations de densité de nature oscillante ( $\pm 0,02$ ), tandis que les eaux les plus denses suggèrent une tendance à la diminution dans le secteur Ouest sur cette même période (-0,03).

#### Variabilité temporelle de température et salinité à densité constante :

Dans un deuxième temps, nous nous sommes intéressé aux variations de température et salinité à densité constante. Entre 1978 et 1985 on observe une diminution de la température et de la salinité qui est maximale vers 500-600m (respectivement  $-0,5^{\circ}\text{C}$  et  $-0,06$ ) suivie vers 300-500m par une augmentation de même magnitude en salinité entre 1985 et 1995. On s'aperçoit ainsi que l'oscillation de la structure en densité observée entre 1978 et 1995 pourrait vraisemblablement être due à un changement de salinité. Vers 700-800m on observe une diminution importante de la température et de la salinité entre 1978 et 1995 dans le secteur Ouest uniquement (respectivement  $-0,8^{\circ}\text{C}$  et  $0,1$ ). Après 1995 la salinité continue d'augmenter vers 300-500m mais reste relativement constante vers 700-800m, tandis que la température ne présente pas de variation remarquable entre 300 et 800m.



L'évolution décennale de la structure en densité et de la température et la salinité mesurées le long des isopycnes observée Figure 4.8 est cohérente avec les variations observées dans la même région par Bindoff et McDougall (2000). Dans cette étude les auteurs utilisent un modèle pour traduire ces variations en terme de modification des forçages atmosphériques dans la zone de formation qui suggère que les variations observées dans la gamme de densité caractéristique de la STMW et SAMW traduisent une augmentation de la température de surface dans la zone frontale.

### **b) Carbone inorganique dissous**

Dans la STMW et SAMW observées entre 500m et 800m, le DIC normalisé à la salinité augmente avec la densité potentielle ( $\sigma_\theta$ ) en suivant une progression linéaire, comme illustré sur la Figure 4.9. Les données WOCE (1995) montrent une bonne homogénéité spatiale dans les deux secteurs de comparaison. En revanche on remarque des variations importantes dans le cœur du minimum de DIC avec les données OISO qui couvrent la période 1998-2000 dans le secteur Ouest (Figure 4.9a). Dans cette zone les données OISO forment deux groupes distincts, avec d'un côté des valeurs de DIC plus élevées en moyenne que les données WOCE (OISO 1 et 4) et de l'autre des valeurs généralement plus faibles (OISO 3 et 5). La variabilité interannuelle observée avec les données récentes ne permet donc pas de mettre en évidence une évolution du DIC entre le milieu et la fin des années 1990. Par contre on observe très nettement une augmentation du DIC depuis 1978. Dans la partie plus centrale du bassin Indien (60-80°E, Figure 4.9b) où la variabilité interannuelle apparaît plus faible, on n'observe pas de différence significative entre les données WOCE et les données OISO. On remarque que l'augmentation de DIC entre les années GEOSECS et les années WOCE/OISO est du même ordre de grandeur que dans l'ouest du bassin, mais les données INDIGO suggèrent une évolution plus progressive.

Les statistiques des régressions présentées Figure 4.9 sont données dans le tableau 8. Dans le cœur du minimum de DIC (secteur Ouest) on remarque que l'erreur associée à la régression OISO, qui reflète la variabilité interannuelle ou méso-échelle observée dans cette zone, est du même ordre de grandeur que l'erreur associée à la régression GEOSECS qui n'est basée que sur quatre mesures ( $\pm 8 \mu\text{mol/kg}$ ). Dans le secteur Est, où la variabilité interannuelle est plus faible et les données historiques plus nombreuses, les régressions GEOSECS et OISO sont entachées d'une plus faible erreur ( $< \pm 5 \mu\text{mol/kg}$ ). Si l'on considère que les relations calculées entre le DIC normalisé et la densité potentielle reproduisent les observations avec une erreur moyenne de  $\pm 5 \mu\text{mol/kg}$ , les écarts de DIC estimés à partir de ces relations seront entachés d'une erreur de  $\pm 10 \mu\text{mol/kg}$ .

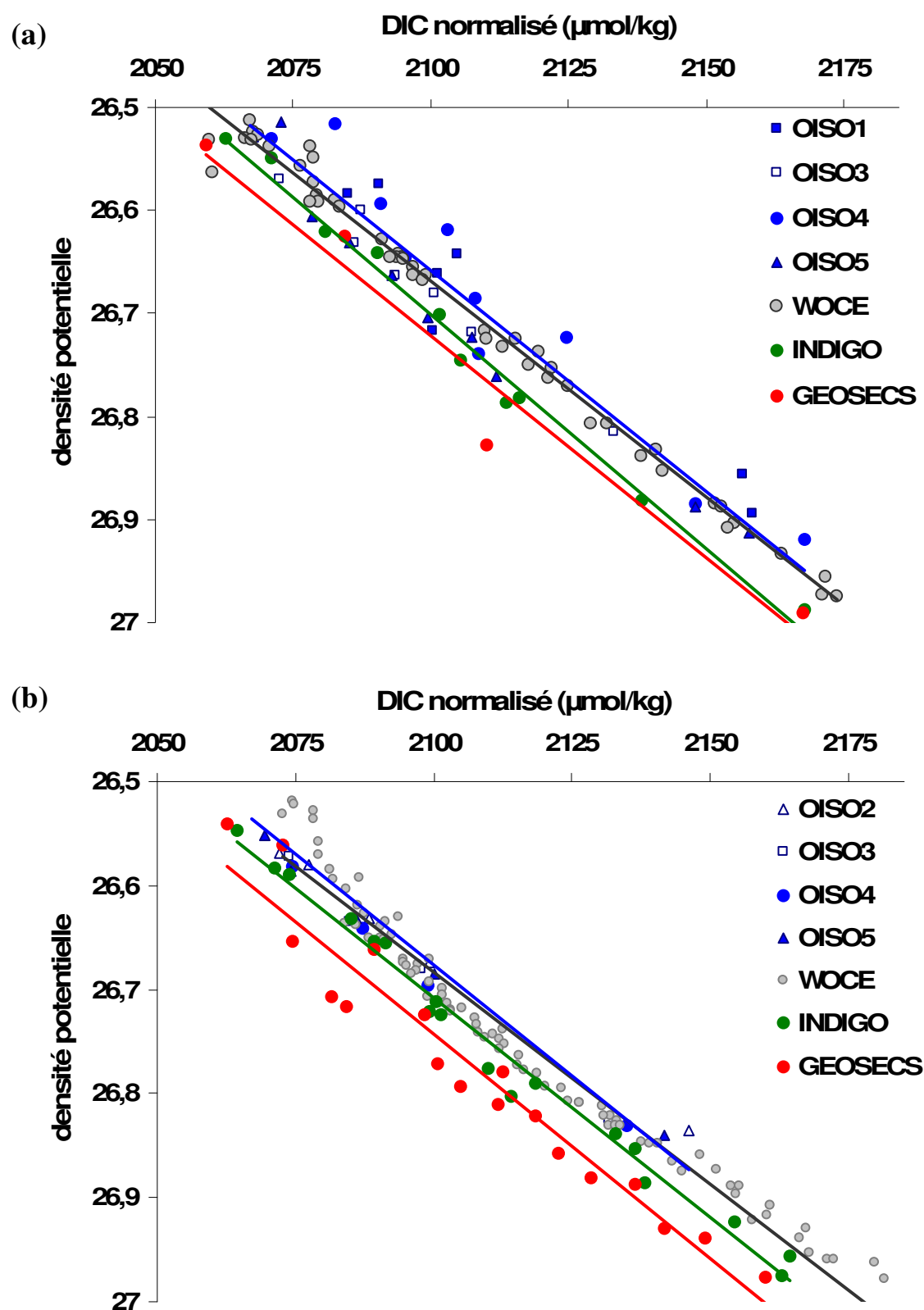


Figure 4.9 : Répartition du DIC normalisé en fonction de la densité potentielle entre 20°S et 30°S a) dans le secteur Ouest (50-60°E) et b) dans le secteur Est (60-80°E).

Deux approches ont été utilisées pour quantifier l'évolution du DIC observée Figure 4.9. Dans un premier temps, nous nous sommes basés sur les relations observées entre le DIC normalisé et la densité potentielle pour évaluer l'augmentation globale de DIC dans les Eaux de Mode (Tableau 9). On notera cependant que cette approche est entachée d'une erreur relativement importante dans le secteur Ouest où l'augmentation de DIC est au mieux du même ordre de grandeur que l'erreur standard (somme des écarts-types). Dans le secteur Est la dispersion des données de DIC normalisé en fonction de la densité potentielle, qu'elle soit d'origine naturelle (variabilité spatiale et interannuelle) ou analytique, est inférieure à 5  $\mu\text{mol/kg}$ , ce qui permet de détecter une augmentation significative du DIC sur une période de plus de quinze ans (GEOSECS-WOCE et GEOSECS-OISO).

OUEST				EST			
	rms	r <sup>2</sup>	n		rms	r <sup>2</sup>	n
OISO	8,0	0,917	37	OISO	3,4	0,980	16
WOCE	3,4	0,989	50	WOCE	3,8	0,982	75
INDIGO	3,3	0,988	10	INDIGO	3,7	0,983	17
GEOSECS	8,2	0,958	4	GEOSECS	4,9	0,958	16

Tableau 8 : Statistique des relations observées entre le DIC normalisé et la densité potentielle ( $\sigma_\theta$ ) pour les données GEOSECS (1978), INDIGO (1985), WOCE (1995) et OISO (1998-2001). rms=écart-type,  $r^2$  = coefficient de corrélation et n = nombre de points.

OUEST						
	depuis 1978			depuis 1985		depuis 1995
$\sigma_\theta$	GEOSECS-INDIGO	GEOSECS-WOCE	GEOSECS-OISO	INDIGO-WOCE	INDIGO-OISO	WOCE-OISO
26,6-26,9	3 - 5	10 - 15	12 - 15	5 - 11	8 - 10	-3 - 4
erreur	11,5	11,7	16,2	6,7	11,3	11,4

EST						
	depuis 1978			depuis 1985		depuis 1995
$\sigma_\theta$	GEOSECS-INDIGO	GEOSECS-WOCE	GEOSECS-OISO	INDIGO-WOCE	INDIGO-OISO	WOCE-OISO
26,6-26,9	5 - 10	12 - 17	13 - 15	6 - 7	4 - 8	-2 - 1
erreur	8,7	8,8	8,4	7,5	7,1	7,2

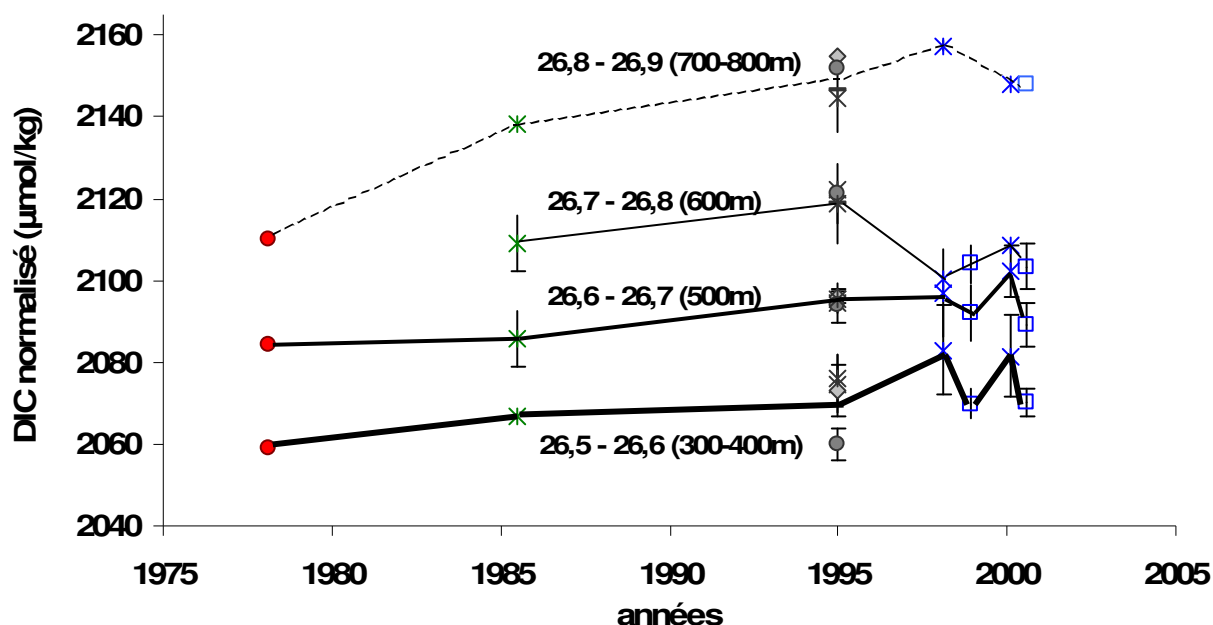
Tableau 9 : Différences moyennes de DIC ( $\mu\text{mol/kg}$ ) estimées à partir de la relation observée entre le DIC normalisé et la densité potentielle ( $\sigma_\theta$ ) entre 1978 et 2001. L'erreur correspond à la somme des écarts-types des régressions utilisées.

Dans un deuxième temps, nous avons moyenné les données présentées Figure 4.9 sur quatre tranches de densité dans la gamme  $\sigma_\theta=26,5-26,9$  (~300-800m). Cette seconde approche permet de mieux visualiser l'évolution du DIC en fonction du temps et son incertitude (Figure 4.10). Les barres d'erreur qui représentent la dispersion des données dans la gamme de densité, reflètent à la fois l'erreur analytique et la variabilité spatiale du DIC. La série d'observation OISO nous renseigne aussi sur sa variabilité interannuelle. Les tendances observées Figure 4.10 sont reportées dans le Tableau 10.

Dans les deux secteurs on observe une augmentation globale du DIC entre la fin des années 1970 et la fin des années 1990. On remarque que l'augmentation globale est maximale dans les eaux les plus denses (700-800m) aussi bien dans le secteur Ouest (38-44  $\mu\text{mol/kg}$ ) que dans le secteur Est (13-30  $\mu\text{mol/kg}$ ). Dans les eaux moins denses l'augmentation est plus faible mais reste toutefois significative dans le secteur Ouest vers 300-400m (11-23  $\mu\text{mol/kg}$ ), alors que dans le secteur Est l'augmentation du DIC moyen entre 300m et 500m est au mieux du même ordre de grandeur que l'erreur standard (10  $\mu\text{mol/kg}$ ). Un rapprochement peut-être fait ici avec une étude récente réalisée à la station BATS dans l'Atlantique Nord (Bates et al., 2002) et qui montre un accroissement du DIC plus rapide dans l'Eau de Mode Subtropicale (2,6  $\mu\text{mol/kg/an}$ ) que dans les eaux de surface (1,2  $\mu\text{mol/kg/an}$ ).

Dans le secteur Ouest (Figure 4.10a) les données OISO montrent des variations interannuelles relativement importantes dans la gamme de densité caractéristique de la STMW ( $\sigma_\theta=26,5-26,7$ ) en comparaison du secteur Est où le DIC moyen est nettement plus homogène. On remarque que le DIC mesuré dans le secteur Ouest au cours des différentes campagnes OISO présente une organisation interannuelle cohérente entre 300m et 500m : de plus faibles valeurs de DIC (normalisé ou non) sont observées au cours des étés 1998 et 2000 (OISO 1 et 4) en comparaison de l'été 1998/99 et de l'hiver 2000 (OISO 3 et 5). On remarque également des anomalies de DIC sur les données WOCE prélevées vers 300-400m dans le secteur Ouest avec des valeurs plus faibles de 10-15  $\mu\text{mol/kg}$  aux stations situées vers 29-30°S. Toujours dans le secteur Ouest, on remarque que vers 600m le DIC mesuré en 1998-2000 est globalement plus faible qu'en 1985 et 1995. Mais il faut noter ici que cette diminution apparente du DIC s'explique essentiellement par un échantillonnage différent dans cette gamme de densité entre les données INDIGO et WOCE d'une part ( $\sigma_\theta$  moyen =  $26,76 \pm 0,03$ ) et les données OISO d'autre part ( $\sigma_\theta$  moyen =  $26,73 \pm 0,04$ ).

(a)



(b)

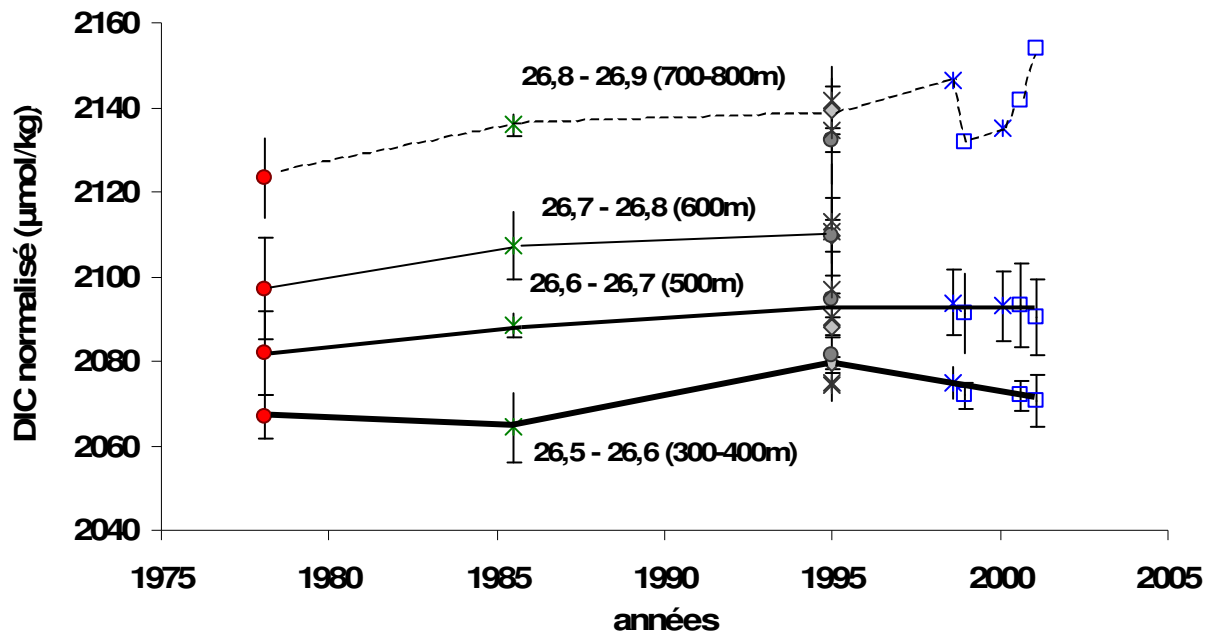


Figure 4.10 : Evolution temporelle du DIC normalisé dans la gamme de densité caractéristique des Eaux de Mode Subtropicale et Subantarctique (STMW et SAMW) dans la bande 20°S-30°S a) dans le secteur Ouest (50-60°E) et b) dans le secteur Est (60-80°E). La barre d'erreur représente l'écart-type des données moyennées.

Dans les Eaux de Mode situées dans la partie centrale du bassin (secteur Est, Figure 4.10b) l'augmentation du DIC moyen observée entre les années GEOSECS et les années WOCE/OISO est systématiquement plus faible que dans le secteur Ouest. Dans les eaux les moins denses le DIC moyen diminue légèrement entre 1978 et 1985 (-2,6  $\mu\text{mol/kg}$ ) puis entre 1995 et 2001 (-6,9  $\mu\text{mol/kg}$ ). Ces écarts ne sont pas significatifs individuellement, mais combinés ils limitent l'augmentation totale du DIC à moins de 5  $\mu\text{mol/kg}$ . On remarque que dans le secteur Est les données OISO ne présentent pas une variabilité interannuelle remarquable comme observé dans le secteur Ouest et que les données WOCE ne présentent pas d'anomalie particulière. Les différences de DIC observées sur les données OISO sont ici essentiellement attribuées aux variations de densité à la profondeur d'échantillonnage (750m).

<b>OUEST</b>		<b>depuis 1978</b>			<b>depuis 1985</b>			<b>depuis 1995</b>	
$\sigma_\theta$	GEOSECS-INDIGO	GEOSECS-WOCE	GEOSECS-OISO (*)		INDIGO-WOCE	INDIGO-OISO (*)		WOCE-OISO (*)	
26,5-26,6	7,8	14,0	23,0	(10,9)	6,2	15,1	(3,1)	9,0	(-3,1)
26,6-26,7	1,3	10,9	15,1	(6,6)	9,6	13,9	(5,4)	4,3	(-4,2)
26,7-26,8	-	-	-	-	10,4	-4,8	(0,5)	-15,2	(-9,9)
26,8-26,9	28,2	37,6	44,1	(37,9)	9,5	16,0	(9,7)	6,5	(0,3)

(\*) OISO 3 et 5

<b>EST</b>		<b>depuis 1978</b>			<b>depuis 1985</b>			<b>depuis 1995</b>	
$\sigma_\theta$	GEOSECS-INDIGO	GEOSECS-WOCE	GEOSECS-OISO 6 (*)		INDIGO-WOCE	INDIGO-OISO 6 (*)		WOCE-OISO (*)	
26,5-26,6	-2,6	10,5	(6,3)	3,6	13,1	(8,9)	6,2	(-4,2)	-6,9
26,6-26,7	6,6	10,5	(10,6)	8,6	3,9	(4,0)	2,0	(0,1)	-1,9
26,7-26,8	10,1	13,7	-	-	3,5	-	-	-	-
26,8-26,9	12,3	13,1	(15,4)	30,4	0,8	(3,1)	18,0	(2,3)	17,3

(\*) OISO 2 et 3

Tableau 10 : Evolution moyenne du DIC normalisé entre les différentes périodes d'observation, dans le secteur Ouest et dans le secteur Est. Pour représenter la variabilité temporelle des données OISO, celles-ci ont été divisées en deux groupes : OISO 1 et 4 d'une part et OISO 3 et 5 d'autre part pour le secteur Ouest ; OISO 2 et 3 d'une part et OISO 6 d'autre part pour le secteur Est.

### c) Oxygène, alcalinité et nitrates

Il existe un lien étroit entre le DIC et d'autres propriétés biogéochimiques telles que l'oxygène, l'alcalinité ou les sels nutritifs qui varient de façon simultanée aussi bien lors de processus biologiques que lors du mouvement des masses d'eau. Ainsi, lorsque de tels mécanismes entrent en jeu on s'attend à observer des similitudes sur l'évolution des propriétés biogéochimiques. Quand il s'agit de mécanismes dynamiques on devrait aussi observer une cohérence avec l'évolution des propriétés physiques. En revanche, l'accumulation de carbone anthropique dans l'océan qui fait augmenter le DIC n'affecte pas directement l'oxygène, l'alcalinité ou les sels nutritifs. On devrait donc observer un découplage entre les variations de DIC et celles des autres paramètres.

Les Figures 4.11, 4.12 et 4.13 qui présentent l'évolution temporelle de l'oxygène, de l'alcalinité et des nitrates moyennés dans les mêmes gammes de densité que le DIC (Figure 4.10), vont nous aider à identifier les variations de DIC d'origine dynamique ou biologique. On remarque ainsi que l'oxygène, l'alcalinité et les nitrates ne montrent pas de tendance globale dans les Eaux de Mode entre la fin des années 1970 et la fin des années 1990, contrairement au DIC. Cela ne signifie pas que l'oxygène, l'alcalinité et les nitrates sont restés constants, mais si il y a une évolution à l'échelle décennale celle-ci est encore trop faible pour être décelée. L'augmentation de DIC en revanche est suffisamment élevée pour être détectée malgré la variabilité spatiale et interannuelle observée dans les Eaux de Mode, ce qui laisse supposer qu'une grande partie de cette augmentation est d'origine anthropique.

Entre 1978 et 1985 on observe une diminution importante d'oxygène vers 700-800m dans le secteur Ouest (presque 20  $\mu\text{mol/kg}$ ) et entre 500m et 800m dans le secteur Est (10-15  $\mu\text{mol/kg}$ ). La diminution d'oxygène est associée à une augmentation des nitrates également plus importante dans le secteur Ouest (3-4  $\mu\text{mol/kg}$ ) que dans le secteur Est (<2  $\mu\text{mol/kg}$ ). Ces variations d'oxygène et de nitrates, qui accompagnent une augmentation de DIC importante dans le secteur Ouest (28  $\mu\text{mol/kg}$ ) mais plus modérée dans le secteur Est (10-12  $\mu\text{mol/kg}$ ), laissent à penser qu'une partie au moins de l'augmentation de DIC observée dans cette gamme de densité n'est pas d'origine anthropique.

Dans le secteur Ouest l'oxygène mesuré pendant les campagnes OISO s'organise en deux groupes clairement distincts (Figure 4.11a) : l'oxygène mesuré en été 1998/99 et en hiver 2000 (OISO 3 et 5) est systématiquement plus élevé que l'oxygène mesuré au cours des étés 1998 et 2000 (OISO 1 et 4). Cette organisation interannuelle des données OISO est également visible sur le DIC, mais uniquement entre 300m et 500m et de manière moins prononcée. On remarque aussi que les données d'oxygène prélevées vers 300-400m pendant les campagnes WOCE montrent une organisation spatiale similaire à celle observée sur le DIC : l'oxygène est systématiquement plus élevé (DIC plus faible) vers 29-30°S. Cette anomalie très ponctuelle est attribuée à la présence de tourbillons qui sont fréquemment observés dans cette région (e.g. Donohue et Toole, 2003).

Dans le secteur Est on observe aussi de larges variations interannuelles de l'oxygène entre 1995 et 2001 (Figure 4.11b) mais qui ne sont pas corrélées aux variations de DIC (Figure 4.10b). On remarque que l'oxygène mesuré entre 300m et 500m au cours de l'hiver 2000 et de l'été suivant (OISO 5 et 6) est dans la gamme des valeurs de 1995, de même que l'oxygène mesuré vers 600-700m en hiver 1998 (OISO 2). En revanche il est systématiquement plus faible en été 2000 (OISO 4), et plus élevé entre 300m et 500m pendant l'hiver 1998 et l'été suivant (OISO 2 et 3). Il est important de noter que ces variations ne sont pas attribuables à une erreur de mesure systématique lors d'une campagne donnée (qui pourrait par exemple être causée par une dérive du capteur d'oxygène) puisque l'on observe une bonne cohérence de l'oxygène mesuré vers 500m pendant les campagnes OISO 2 et 3, de même que l'oxygène mesuré vers 700-800m pendant les campagnes OISO 4 et 6.

Les données moyennes d'alcalinité présentées Figure 4.12 ne montrent pas de grandes variations avant 1995 ( $<5\mu\text{mol/kg}$ ). On remarque toutefois que les faibles variations observées entre GEOSECS (1978) et INDIGO (1985) sont homogènes sur toute la gamme de densité des Eaux de Mode. Dans le secteur Ouest l'alcalinité mesurée pendant les campagnes WOCE et OISO entre 300m et 500m présentent une organisation spatiale et temporelle comparable à celle observée avec l'oxygène et le DIC, les plus faibles valeurs d'alcalinité correspondant aux plus fortes valeurs d'oxygène et aux plus faibles valeurs de DIC. Plus en profondeur les données WOCE et OISO présentent toujours des écarts significatifs en alcalinité et en oxygène, alors que le DIC montre une plus grande homogénéité que dans les eaux moins denses. Dans le secteur Est on observe également une forte similitude dans la répartition spatiale et temporelle des données d'alcalinité et d'oxygène prélevées au cours des campagnes WOCE et OISO.



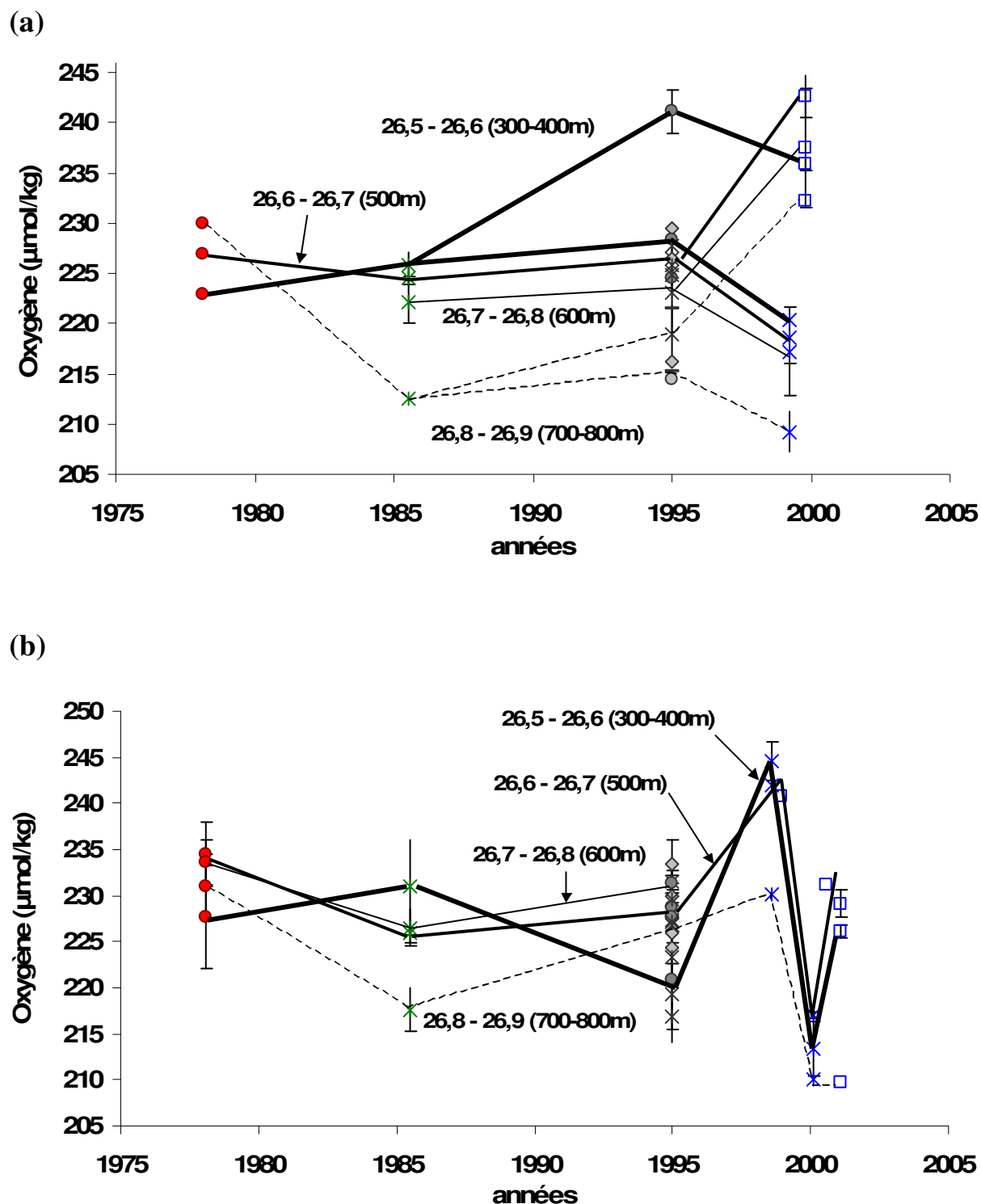


Figure 4.11 : Evolution temporelle de l'oxygène dans la gamme de densité caractéristique des Eaux de Mode Subtropicale et Subantarctique (STMW et SAMW) dans la bande 20°S-30°S a) dans le secteur Ouest (50-60°E) et b) dans le secteur Est (60-80°E). La barre d'erreur représente l'écart-type des données moyennées. Pour le secteur Ouest, nous avons regroupé les données OISO 1 et 4 (croix) et les données OISO 3 et 5 (carrés).

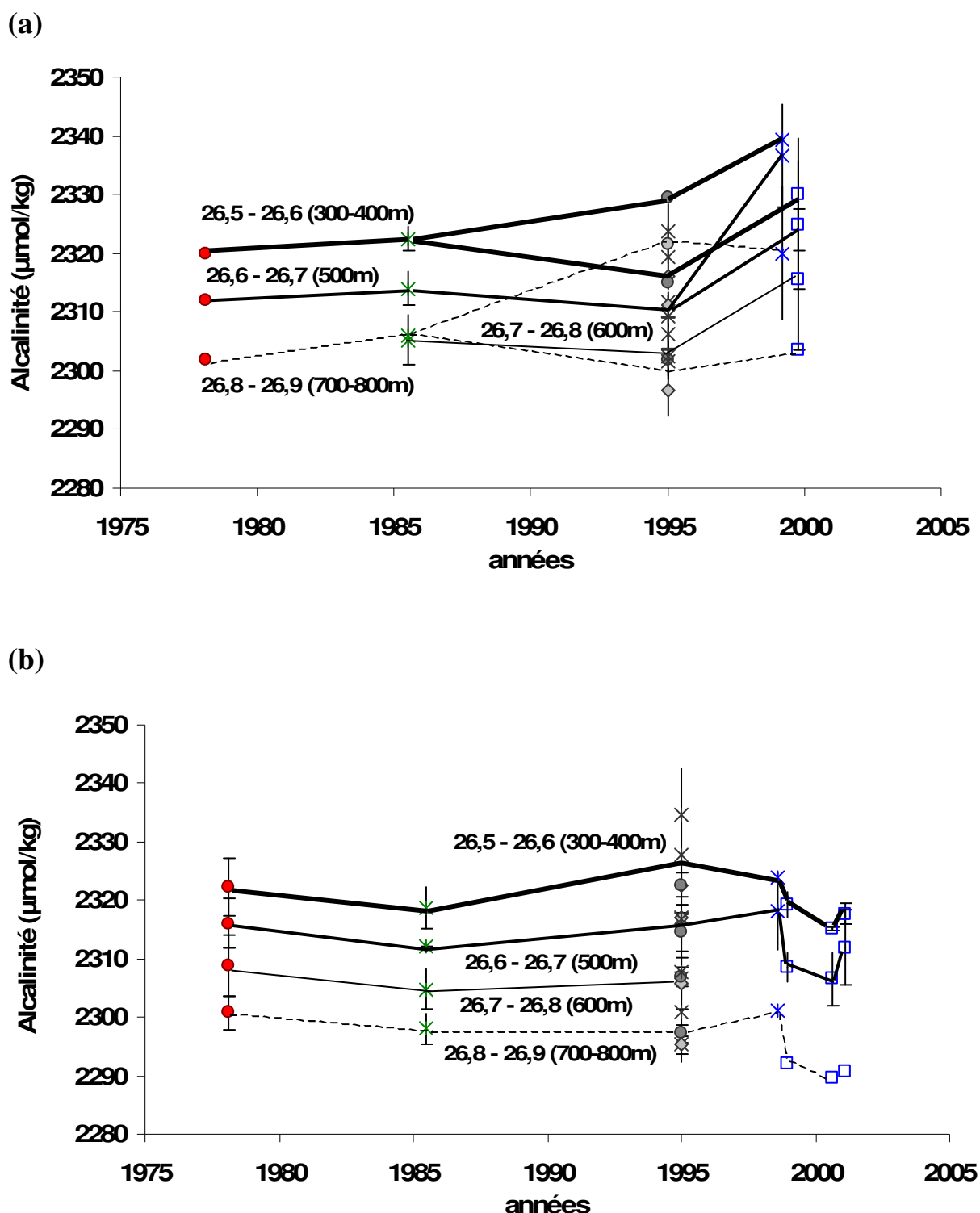
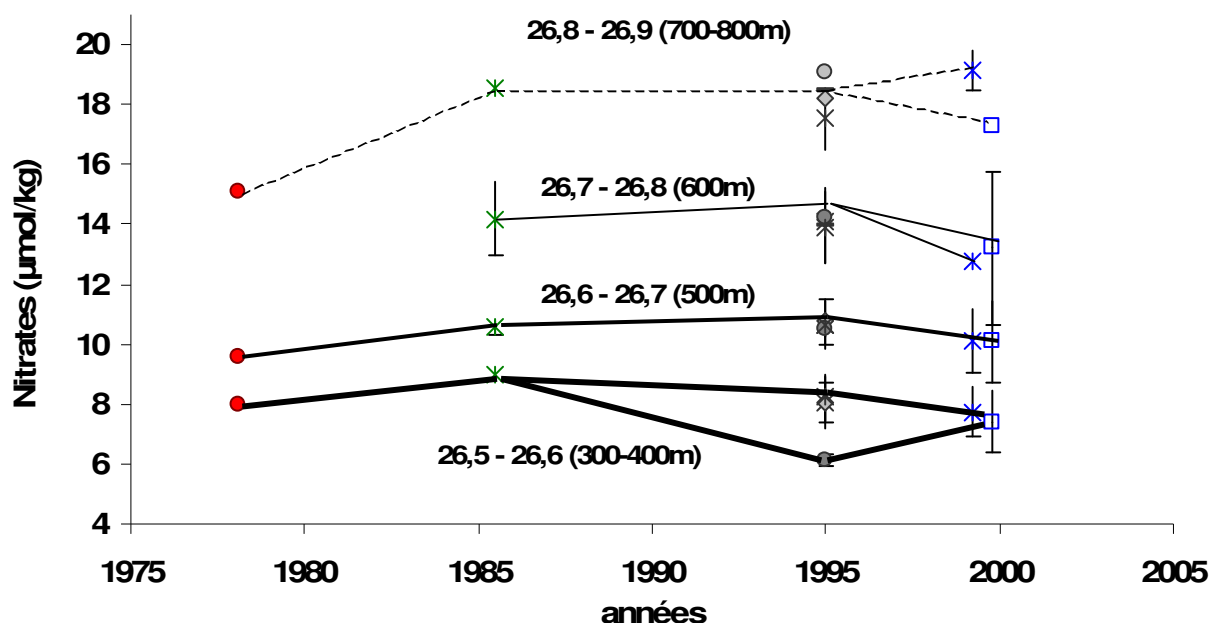


Figure 4.12 : Evolution temporelle de l'alcalinité dans la gamme de densité caractéristique des Eaux de Mode Subtropicale et Subantarctique (STMW et SAMW) dans la bande  $20^{\circ}\text{S}$ - $30^{\circ}\text{S}$  a) dans le secteur Ouest ( $50$ - $60^{\circ}\text{E}$ ) et b) dans le secteur Est ( $60$ - $80^{\circ}\text{E}$ ). La barre d'erreur représente l'écart-type des données moyennées. Pour le secteur Ouest, nous avons regroupé les données OISO 1 et 4 (croix) et les données OISO 3 et 5 (carrés).

(a)



(b)

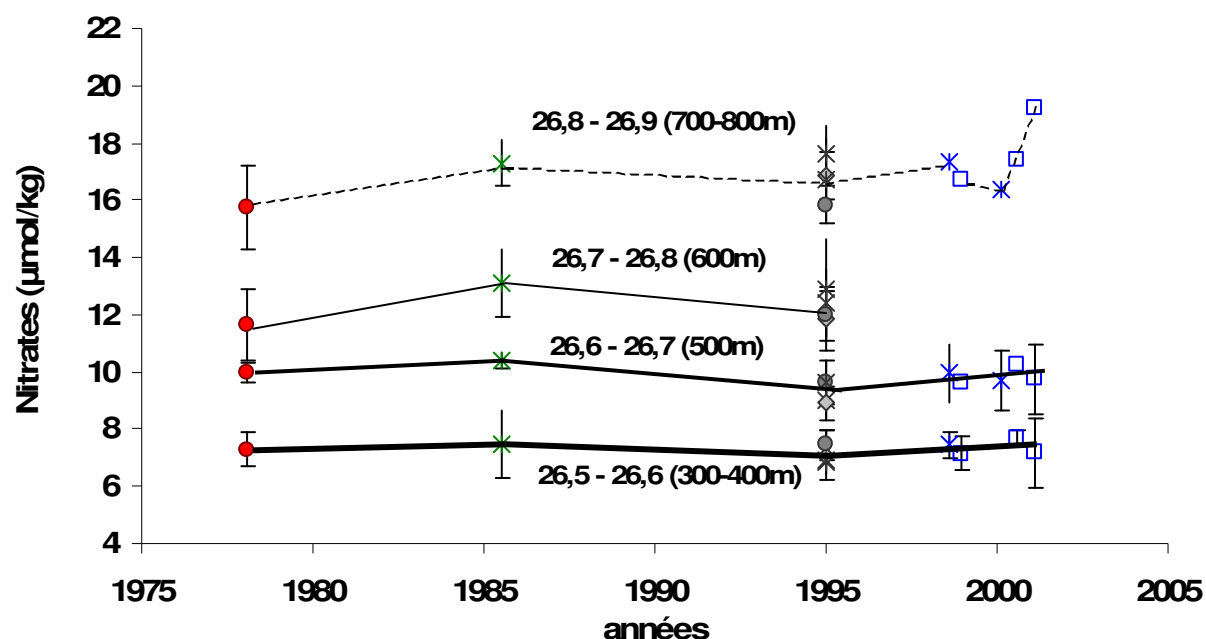


Figure 4.13 : Evolution temporelle des nitrates dans la gamme de densité caractéristique des Eaux de Mode Subtropicale et Subantarctique (STMW et SAMW) dans la bande 20°S-30°S a) dans le secteur Ouest (50-60°E) et b) dans le secteur Est (60-80°E). La barre d'erreur représente l'écart-type des données moyennées. Pour le secteur Ouest, nous avons regroupé les données OISO 1 et 4 (croix) et les données OISO 3 et 5 (carrés).

### 3 - Accumulation de carbone anthropique ( $C^{\text{ant}}$ )

Nous avons estimé l'accumulation de carbone anthropique ( $C^{\text{ant}}$ ) dans les Eaux de Mode en utilisant deux des méthodes présentées dans le Chapitre 2, la méthode de Chen ( $C^0$ ) et la méthode TrOCA. La méthode de Gruber ( $\Delta C^*$ ) n'a pas été utilisée ici car elle nécessite de disposer de données de traceurs transitoires qui ne sont pas mesurés pendant les campagnes OISO, tandis que les deux autres méthodes sont basées uniquement sur la température, la salinité, le DIC, l'oxygène, l'alcalinité et les sels nutritifs. La Figure 4.14 présente l'évolution de  $C^{\text{ant}}$  dans les Eaux de Mode obtenue en utilisant la méthode de Chen ( $C^0$ ). La méthode TrOCA donne des résultats très similaires dans cette gamme de densité. On notera toutefois que les valeurs moyennes de  $C^{\text{ant}}$  calculées avec la méthode TrOCA sont toujours plus élevées de 3 à 5  $\mu\text{mol/kg}$  entre 300m et 500m ( $< 2 \mu\text{mol/kg}$  entre 600m et 800m), mais cette différence s'annule quand on considère uniquement l'évolution du carbone anthropique entre deux périodes d'observation ( $\Delta C^{\text{ant}}$ ).

Les estimations de  $C^{\text{ant}}$  obtenues dans la partie centrale du bassin Indien (secteur Est, Figure 4.14b) montrent une évolution relativement uniforme entre 300m et 800m en comparaison des estimations obtenues à l'ouest (Figure 4.14a). On remarque cependant quelques similitudes entre les deux secteurs de comparaison, comme sur la période 1985-1995 (INDIGO-WOCE) où on estime une augmentation moyenne de  $C^{\text{ant}}$  comprise entre 9 et 13  $\mu\text{mol/kg}$  quand on fait exception de l'anomalie observée vers 700-800m dans le secteur Ouest (données WOCE prélevées à 29-30°S). Une autre similitude remarquable est détectée sur la période 1978-1985 (GEOSECS-INDIGO) qui est marquée par une diminution de  $C^{\text{ant}}$  relativement faible ( $< 10 \mu\text{mol/kg}$ ) à l'exception des eaux les moins denses du secteur Ouest où on estime une augmentation. Le fait de voir le carbone anthropique diminuer peut s'expliquer de deux manières : soit les estimations de carbone anthropique sont erronées en raison d'un biais systématique de la contribution biologique ( $C^{\text{bio}}$ ) dû au fait que la méthode de calcul n'intègre pas l'évolution décennale de l'oxygène et de l'alcalinité, soit les estimations sont justes et la diminution reflète une modification de la structure hydrologique (mélange avec des eaux de concentration différente).

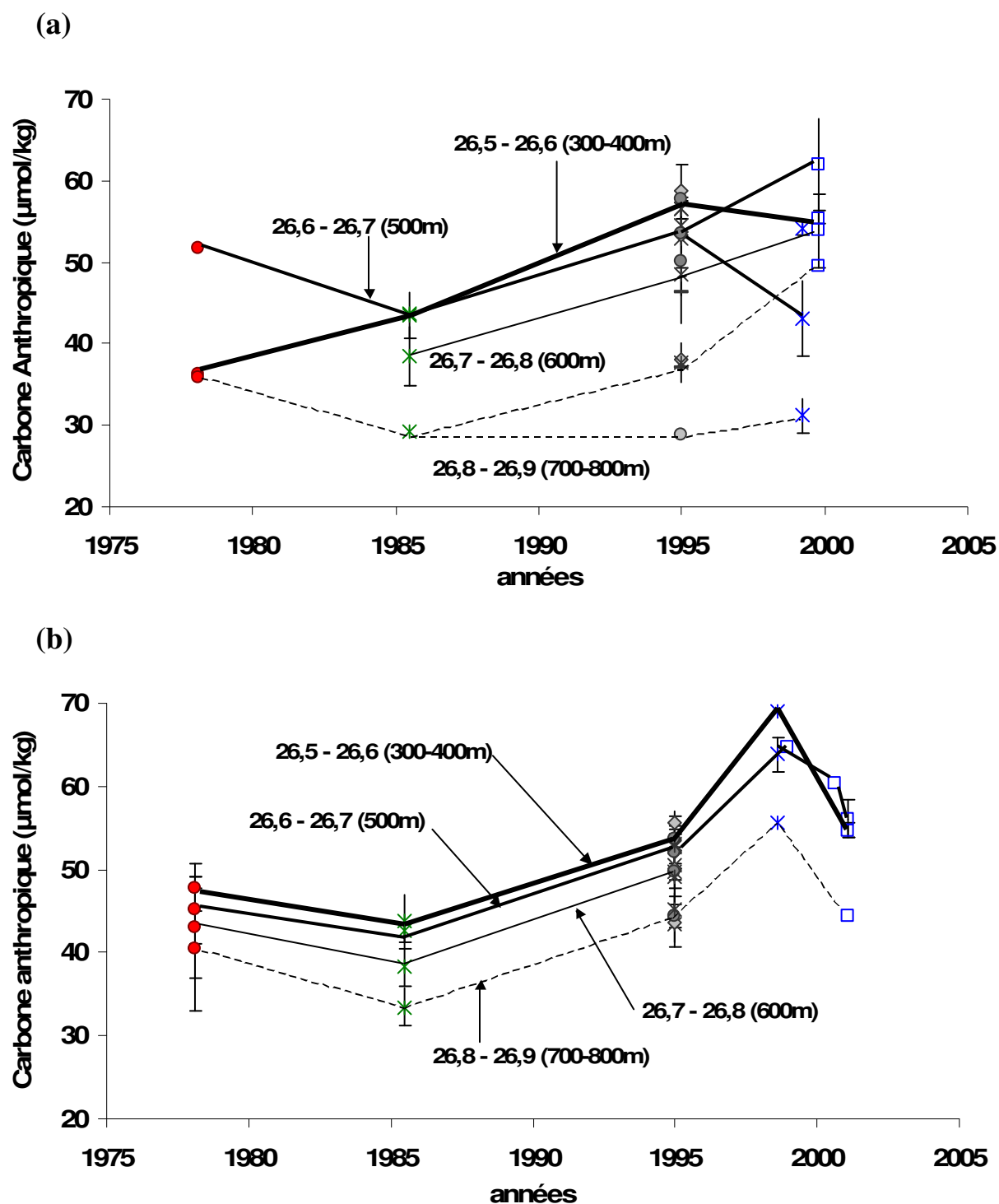


Figure 4.14 : Evolution temporelle du carbone anthropique (méthode de Chen) dans la gamme de densité caractéristique des Eaux de Mode Subtropicale et Subantarctique (STMW et SAMW) dans la bande  $20^{\circ}\text{S}$ - $30^{\circ}\text{S}$  a) dans le secteur Ouest ( $50$ - $60^{\circ}\text{E}$ ) et b) dans le secteur Est ( $60$ - $80^{\circ}\text{E}$ ). La barre d'erreur représente l'écart-type des données moyennées. Pour le secteur Ouest, nous avons regroupé les données OISO 1 et 4 (croix) et les données OISO 3 et 5 (carrés).

<b>OUEST</b>		depuis 1978			depuis 1985			depuis 1995	
$\sigma_\theta$	GEOSECS-INDIGO	GEOSECS-WOCE	GEOSECS-OISO (*)		INDIGO-WOCE	INDIGO-OISO (*)		WOCE-OISO (*)	
26,5-26,6	7,4	20,3	17,9	(19,1)	13,0	10,5	(11,7)	-2,4	(-1,3)
26,6-26,7	-8,3	2,6	-8,7	(10,1)	11,0	-0,4	(18,4)	-11,4	(7,4)
26,7-26,8	-	-	-	-	9,4	-	(15,4)	-	(6,0)
26,8-26,9	-6,8	0,2	-4,7	(13,6)	6,9	2,0	(20,4)	-4,9	(13,5)

(\*) OISO 3 et 5

<b>EST</b>		depuis 1978			depuis 1985			depuis 1995	
$\sigma_\theta$	GEOSECS-INDIGO	GEOSECS-WOCE	GEOSECS-OISO 6 (*)		INDIGO-WOCE	INDIGO-OISO 6 (*)		WOCE-OISO (*)	
26,5-26,6	-4,1	5,2	(21,2)	6,9	9,3	(25,2)	11,0	(15,9)	1,7
26,6-26,7	-2,5	7,3	(19,0)	11,0	9,8	(21,5)	13,5	(11,7)	3,7
26,7-26,8	-4,8	7,1	-	-	11,9	-	-	-	-
26,8-26,9	-6,9	3,8	(15,2)	3,9	10,7	(22,2)	10,9	(11,5)	0,1

(\*) OISO 2 et 3

Tableau 11 : Evolution moyenne du carbone anthropique (méthode de Chen) entre les différentes périodes d'observation, dans le secteur Ouest et dans le secteur Est. Pour représenter la variabilité temporelle des données OISO, celles-ci ont été divisées en deux groupes : OISO 1 et 4 d'une part et OISO 3 et 5 d'autre part pour le secteur Ouest ; OISO 2 et 3 d'une part et OISO 6 d'autre part pour le secteur Est.

L'évolution de  $C^{\text{bio}}$  dans les Eaux de Mode est présentée Figure 4.15. On remarque que les plus grandes variations sont détectées dans les eaux les plus denses. Vers 700-800m on observe aussi une forte variabilité spatiale et interannuelle qui reflète la variabilité des données d'oxygène et d'alcalinité observée Figures 4.11 et 4.12. Dans les eaux moins denses  $C^{\text{bio}}$  ne varie pas de plus de 10  $\mu\text{mol/kg}$  entre les années GEOSECS, INDIGO et WOCE, alors que de plus grandes variations sont observées entre les données WOCE et OISO et au sein des données OISO (jusqu'à 20  $\mu\text{mol/kg}$ ). Dans le secteur Ouest la variabilité interannuelle et spatiale observées avec les données WOCE et OISO, très probablement liée à la présence de tourbillons, ne permet pas de mettre en évidence de tendance à l'échelle décennale. Dans le secteur Est, en revanche, on détecte une diminution globale de  $C^{\text{bio}}$  entre INDIGO (1985) et le début de la série OISO (1998) comprise entre 10 et 14  $\mu\text{mol/kg}$ . On remarque que  $C^{\text{bio}}$  augmente ensuite 1998 (OISO 2 et 3) et 2000-2001 (OISO 5 et 6).

On remarque que la diminution de  $C^{\text{ant}}$  observée Figure 4.14 vers 700-800m entre 1978 et 1985 est liée à une augmentation de  $C^{\text{bio}}$  particulièrement importante dans le secteur Ouest (23  $\mu\text{mol/kg}$ ) et dans le secteur Est (13  $\mu\text{mol/kg}$ ). Pour comprendre l'origine de ces variations il faut

revenir sur l'évolution des propriétés physiques et biogéochimiques utilisées dans le calcul de  $C^{bio}$ . Nous avons vu que l'oxygène mesuré dans cette gamme de densité diminue fortement entre 1978 et 1985 (10-15  $\mu\text{mol/kg}$ ), tandis que l'alcalinité varie peu. Sur cette même période on observe aussi une modification de la structure hydrologique qui se traduit par une diminution de température et de salinité le long des isopycnes qui a pour effet d'augmenter légèrement la valeur de l'oxygène à saturation ( $O_2^{sat}$ ). On s'aperçoit ainsi que dans le calcul de l'utilisation apparente d'oxygène ( $AOU = O_2 - O_2^{sat}$ ), la diminution d'oxygène est en partie compensée par l'augmentation de l'oxygène à saturation. Il en résulte néanmoins une diminution significative de l'AOU que l'on assimile à une plus forte consommation d'oxygène lors du processus de reminéralisation de la matière organique ( $C^{bio}$  augmente). Parallèlement, on observe une augmentation de DIC importante dans le secteur Ouest (28  $\mu\text{mol/kg}$ ) mais plus modérée dans le secteur Est (12  $\mu\text{mol/kg}$ ). Si on retranche la part imputable aux variations de l'activité biologique ( $\Delta C^{bio}$ ) on obtient une estimation de l'évolution du DIC préformé proche de zéro dans les deux secteurs. Autrement dit, les données prélevées vers 700-800m suggèrent qu'il n'y a pas d'évolution de l'accumulation de carbone anthropique entre 1978 et 1985, l'essentiel des variations de DIC étant attribué à une plus forte reminéralisation en 1985.

La diminution de  $C^{ant}$  détectée dans le secteur Est entre le début et la fin de la série OISO (Figure 4.14b) est également liée à une augmentation de  $C^{bio}$  (Figure 4.15b) elle-même due à une diminution importante d'oxygène. En revanche ces variations ne s'accompagnent pas d'une augmentation de DIC. Ainsi, si les variations d'oxygène observées sur la série OISO reflètent une réelle évolution de l'activité biologique, un autre processus doit entrer en jeu pour contrebalancer les variations d'origine biologique. Or, on ne détecte pas de modification de la structure dynamique capable de faire diminuer le DIC entre le début et la fin de la série OISO. De plus, les nitrates restent relativement homogènes sur cette période. Cette dernière constatation laisse à penser que l'augmentation de  $C^{bio}$  ne traduit pas une réelle évolution des processus de reminéralisation. Par conséquent, la diminution apparente de  $C^{ant}$  traduit un autre processus qui n'est pas pris en compte par la méthode de calcul.

A travers ces deux derniers exemples, on s'aperçoit que pour évaluer l'évolution de  $C^{ant}$  il est nécessaire d'avoir une connaissance a priori de la variabilité du système dynamique et biologique afin de s'assurer que i) la méthode de calcul intègre les modifications d'origine dynamique et ii) que l'évolution du terme  $C^{bio}$  ne reflète que des modifications d'origine biologique.

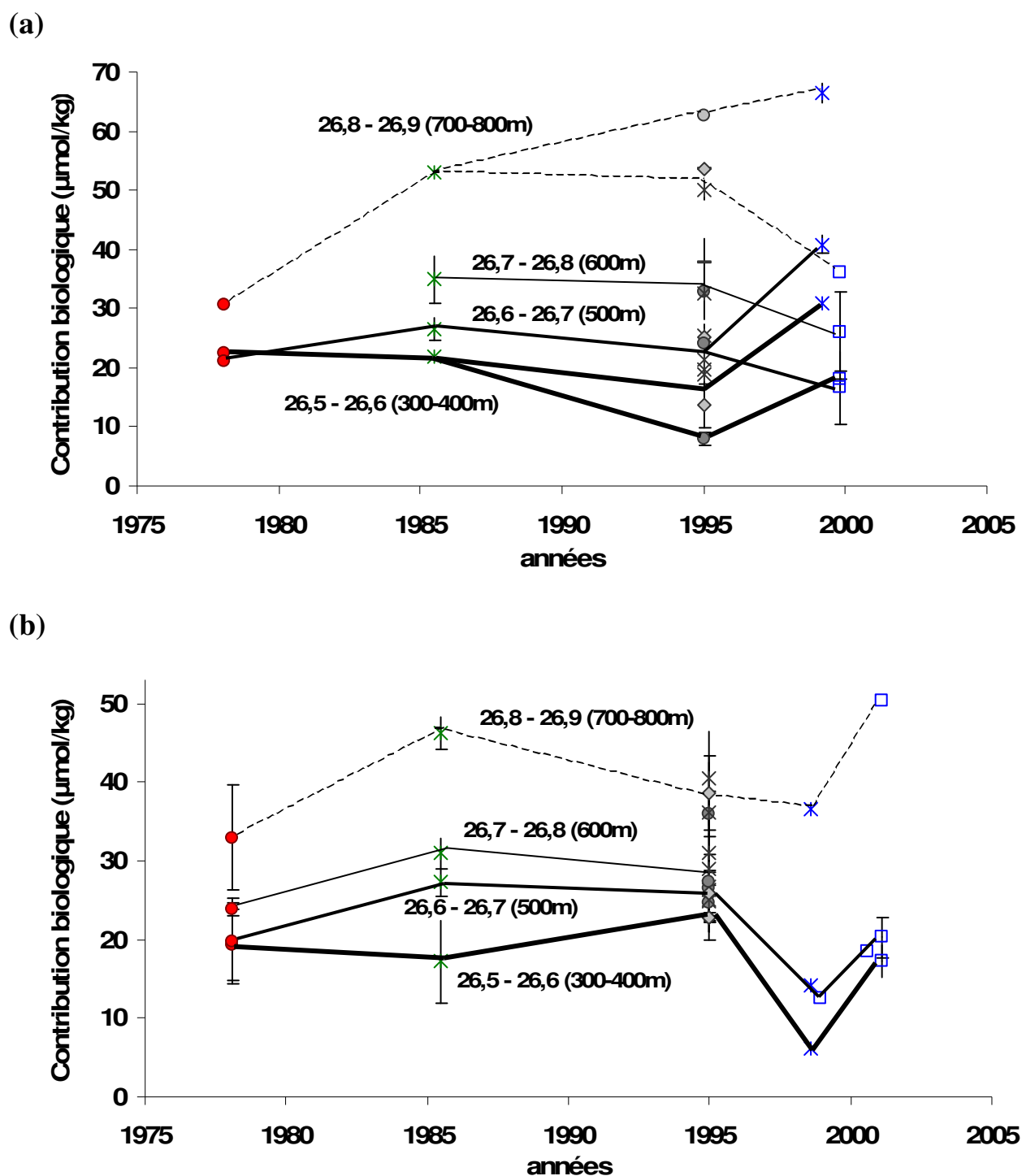


Figure 4.15 : Evolution temporelle de la contribution biologique dans la gamme de densité caractéristique des Eaux de Mode Subtropicale et Subantarctique (STMW et SAMW) dans la bande  $20^{\circ}\text{S}$ - $30^{\circ}\text{S}$  a) dans le secteur Ouest ( $50$ - $60^{\circ}\text{E}$ ) et b) dans le secteur Est ( $60$ - $80^{\circ}\text{E}$ ). La barre d'erreur représente l'écart-type des données moyennées. Pour le secteur Ouest, nous avons regroupé les données OISO 1 et 4 (croix) et les données OISO 3 et 5 (carrés).



### 4 - Discussion

#### a) Evolution décennale du système dynamique

Les variations de la structure en densité que nous avons observées à la profondeur des Eaux de Mode, dans une zone spatialement homogène, reflètent soit la variabilité temporelle du système dynamique, soit l'évolution des échanges air-mer (flux d'eau et de chaleur). On remarque que nos observations sont en très bon accord avec d'autres études réalisées dans la même région océanique visant à évaluer la variabilité du système dynamique dans les dernières décennies. On citera en particulier les travaux récents menés par Bindoff et McDougall (2000) et Bryden et al. (2003) qui se sont intéressés à l'évolution décennale de la température et de la salinité le long de la section WOCE I05 qui traverse tout le bassin Indien (32°S). Nous nous sommes basés sur ces deux études pour interpréter les variations que nous avons observées sur le diagramme Température-Salinité présenté Figure 4.8.

Bryden et al. (2003) mettent en évidence des oscillations substantielles des propriétés physiques qui caractérisent les Eaux de Modes en se basant sur des observations de 1936, 1965, 1987, 1995 et 2002 (Figure 4.16) : alors que peu de variations sont observées entre 1936 et 1965, les auteurs reportent une diminution de la salinité entre 1965 et 1987 qui est maximale autour de  $\sigma_\theta=26,6$  (-0,12), suivie entre 1987 et 1995-2002 par une augmentation du même ordre de grandeur (maximum de 0,09 vers  $\sigma_\theta=26,6-26,7$ ). On remarque ainsi que les oscillations que nous avons observées entre 1978, 1985 et 1995-2001 à partir de données différentes sont cohérentes avec l'étude de Bryden et al. (2003). Parallèlement à ces oscillations qui reflètent la variabilité décennale des processus dynamiques, on observe aussi des tendances dans l'évolution de la température et de la salinité des Eaux de Mode qui peuvent être expliquées par l'évolution des échanges air-mer dans la zone de formation des Eaux de Mode. Ainsi, Bindoff et McDougall (2000) ont interprété les variations de température et de salinité observées entre 400m et 800m des années 1960 à 1987 comme le résultat du réchauffement des eaux de surface aux moyennes latitudes. Bindoff et McDougall (2000) ont également évalué l'évolution décennale de l'oxygène sur cette même période et on montré une diminution dans la gamme de densité caractéristique de la STMW et SAMW (-0,1 à -0,3 ml/l). Cette diminution d'oxygène est attribuée à un ralentissement de la gyre subtropicale qui conduit à une plus grande consommation d'oxygène entre le moment où une parcelle d'eau est coupée du contact avec l'atmosphère et le moment de l'observation.

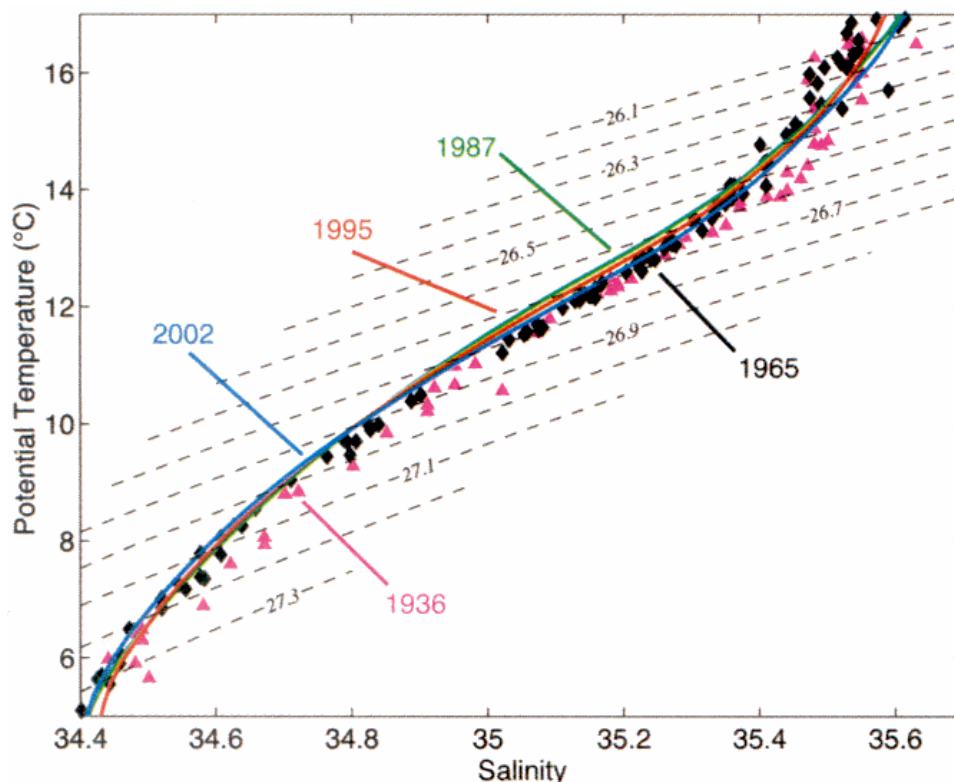
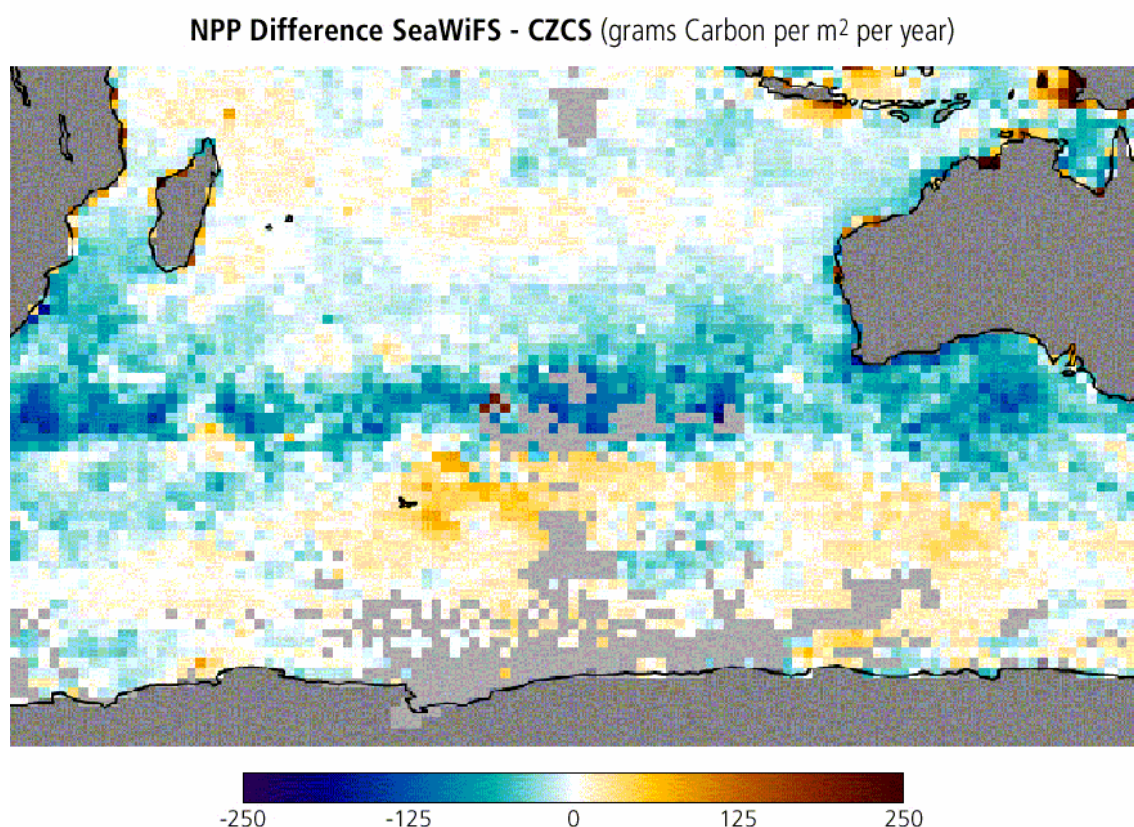


Figure 4.16 : Diagramme Température potentielle -Salinité réalisé à partir de données récoltées dans l'Océan Indien le long de 32°S sur la période 1936-2002. D'après Bryden et al. (2003).

#### b) Evolution décennale de l'activité biologique

Dans la partie centrale du bassin Indien (secteur Est) les données d'oxygène et d'alcalinité mesurées entre 300m et 800m pendant les campagne INDIGO (1987) et OISO (1998-2001) combinées avec les données de salinité et de sels nutritifs pour calculer le terme  $C^{bio}$  suggèrent une diminution des processus de reminéralisation de la matière organique et/ou de dissolution des carbonates (Figure 4.15b). On remarque que les données OISO montrent une augmentation de  $C^{bio}$  entre le début et la fin de la série d'observations, ce qui limite la diminution moyenne entre les années INDIGO et les années OISO à 10  $\mu\text{mol/kg}$  autour de 500m de profondeur et à moins de 5  $\mu\text{mol/kg}$  vers 300-400m et 700-800m. Ces différences ne sont pas significatives par rapport à l'erreur associée au calcul de  $C^{bio}$  mais un rapprochement avec l'évolution de la production primaire estimée par Gregg et al. (2003) montre que ce signal est cohérent avec l'observation satellitale (Figure 4.17). Dans le secteur Austral (au sud de 30°S) Gregg et al. (2003) ont estimé une diminution globale de la production primaire entre le début des années

1979-1986 et les années 1997-2002. Dans la bande de latitude 30°S-50°S ils estiment une diminution moyenne de 12%, ce qui équivaut à un peu plus d'une Gigatonne de carbone (W. Gregg, 2004, communication personnelle). Ainsi, si la production de surface a diminué, on peut s'attendre à une réduction de l'export de carbone en profondeur qui pourrait expliquer la diminution du terme  $C^{\text{bio}}$ .



*Figure 4.17 : Différence de production primaire déduite de l'observation satellitaire entre les années 1997-2002 (satellite SeaWiFS) et la période 1979-1986 (satellite CZCS). D'après W. Gregg (2004, communication personnelle).*

Gregg et al. (2003) ont comparé le signal observé sur la production primaire avec l'évolution de la température de surface, des vents et de l'apport de fer par les poussières atmosphériques qui pourraient en être l'origine. Pour le secteur Austral ils concluent que dans les régions où la production primaire est limitée uniquement par la lumière, la diminution de production primaire pourrait plus vraisemblablement être causée par une augmentation des vents moyens responsable d'un approfondissement de la couche de mélange. Gregg et al. (2003) reportent également une réduction des apports de poussières atmosphériques qui pourrait accentuer la diminution de production primaire lorsque celle-ci est limitée par la disponibilité en fer.

### c) Evolution décennale du cycle du carbone

Nous avons vu que l'augmentation de DIC observée entre les observations GEOSECS, INDIGO, WOCE et OISO n'est pas seulement liée à l'accumulation de carbone anthropique. La variabilité naturelle des processus océaniques doit aussi être prise en compte. Dans l'ouest du bassin Indien nous avons vu que les données hydrologiques présentent de brusques variations temporelles ou spatiales très probablement liées à la présence de tourbillons fréquents dans cette zone qui est dynamiquement très active (courant de retour des Aiguilles). A cause de la présence de ces structures à meso-échelle il est difficile d'évaluer l'évolution décennale des propriétés hydrologiques à partir de données très ponctuelles. Dans la partie centrale du bassin (secteur Est), qui apparaît dynamiquement plus stable, notre analyse suggère une diminution du DIC d'origine biologique depuis les années 1980, ce qui est cohérent avec l'observation satellitale (Gregg et al., 2003). La Figure 4.18 présente une vision schématique des variations de DIC observées dans cette région entre les années INDIGO (1987) et OISO (1998-2001).

Une analyse similaire a été réalisée par Peng et al. (1998) en comparant les données GEOSECS (stations 447 à 452) aux données WOCE I08N collectées entre 5°N et 20°S. On remarque que la limite sud de leur zone d'étude coïncide avec la limite nord de notre secteur Est et que la station 452 de GEOSECS est commune aux deux études. Les résultats obtenus par Peng et al. (1998) dans la gamme de densité caractéristiques de la STMW et SAMW sont reportés dans le Tableau 13. En comparant ces estimations à celles que nous avons obtenues dans le secteur Est sur la même période (Tableau 14) on s'aperçoit que les ordres de grandeur des variations de DIC, d'oxygène et d'alcalinité sont cohérents entre les deux études : le DIC a augmenté de 10-15  $\mu\text{mol/kg}$ , alors que les variations moyennes d'oxygène et d'alcalinité sont inférieures à 10  $\mu\text{mol/kg}$  et 5  $\mu\text{mol/kg}$  (respectivement). L'évolution moyenne de  $C^{\text{ant}}$  estimée entre 5°N et 20°S est également relativement proche de nos estimations en comparaison de l'erreur qui lui est associée ( $\sim 10 \mu\text{mol/kg}$ ). On remarque cependant que Peng et al. (1998) ont estimé une augmentation moyenne de  $C^{\text{ant}}$  plus importante entre 10°S et 20°S qui n'est pas cohérente avec nos estimations.

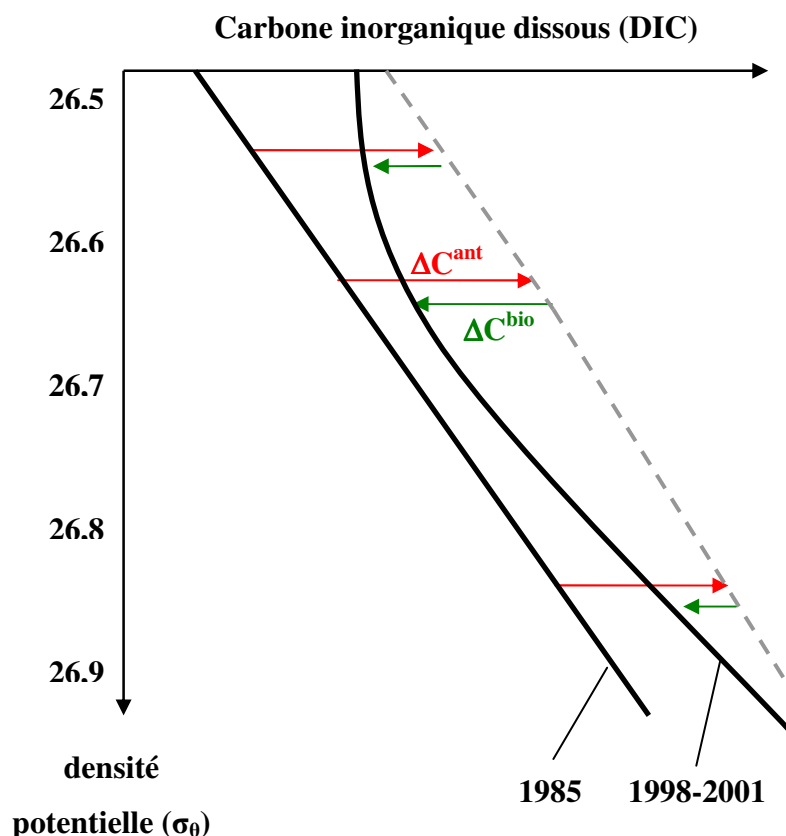


Figure 4.18 : Représentation schématique de l'augmentation de DIC estimée entre 1985 (INDIGO) et 1998-2001 (OISO 1 à 6) vers 30°S dans la partie centrale du bassin Indien (secteur Est). La flèche rouge indique l'augmentation de DIC uniquement due à l'accumulation de carbone anthropique et la flèche verte indique la diminution de DIC d'origine biologique (les valeurs moyennes sont données dans le Tableau 12).

$\sigma_0$	$\Delta DIC$	$\Delta O_2$	$\Delta TA$	$\Delta C^{bio}$	$\Delta C^{ant}$
26,5-26,6	$8,1 \pm 11,7$	$-2,9 \pm 19,3$	$-0,3 \pm 11,7$	$-3,6 \pm 11,8$	$15,7 \pm 11,5$
26,6-26,7	$3,7 \pm 10,1$	$4,9 \pm 10,6$	$-0,6 \pm 7,3$	$-10,1 \pm 5,5$	$17,5 \pm 5,6$
26,7-26,8	-	-	-	-	-
26,8-26,9	$5,9 \pm 11,5$	$-1,0 \pm 14,1$	$-4,6 \pm 7,9$	$-2,7 \pm 11,8$	$16,5 \pm 10,3$

Tableau 12 : Evolution moyenne du DIC, de l'oxygène, de l'alcalinité, de la contribution biologique et du carbone anthropique (en  $\mu\text{mol/kg}$ ) entre 1985 (INDIGO) et 1998-2001 (OISO 1 à 6) dans le secteur Est.

$\sigma_\theta$	$\Delta\text{DIC}$	$\Delta\text{O}_2$	$\Delta\text{TA}$	$\Delta\text{C}^{\text{ant}}$
26,6	$8,7 \pm 12,5$	$2,9 \pm 12,1$	$2,2 \pm 2,4$	10,5 (21,4)
26,7	$17,9 \pm 8,3$	$-4,4 \pm 6,4$	$-0,8 \pm 2,6$	12,3 (25,1)
26,8	$6,3 \pm 10,5$	$3,2 \pm 17,2$	$-0,6 \pm 3,2$	8,1 (15,9)
26,9	$15,2 \pm 12,3$	$-5,5 \pm 19,8$	$3,3 \pm 5,3$	8,3 (12,5)

Tableau 13 : Evolution moyenne du DIC, de l'oxygène, de l'alcalinité et du carbone anthropique (en  $\mu\text{mol/kg}$ ) entre GEOSECS (1978) et WOCE (1995) le long de  $80^\circ\text{E}$  dans la bande de latitude  $5^\circ\text{N}$ - $20^\circ\text{S}$ . L'évolution de carbone anthropique entre  $10^\circ\text{S}$  et  $20^\circ\text{S}$  est indiquée entre parenthèse. D'après Peng et al. (1998).

$\sigma_\theta$	$\Delta\text{DIC}$	$\Delta\text{O}_2$	$\Delta\text{TA}$	$\Delta\text{C}^{\text{bio}}$	$\Delta\text{C}^{\text{ant}}$
26,5-26,6	$10,5 \pm 9,2$	$-7,0 \pm 10,2$	$4,6 \pm 11,7$	$7,3 \pm 9,0$	$5,2 \pm 6,4$
26,6-26,7	$10,5 \pm 15,5$	$-6,3 \pm 6,7$	$-0,1 \pm 7,3$	$4,6 \pm 8,0$	$7,3 \pm 5,9$
26,7-26,8	$13,7 \pm 21,0$	$-2,4 \pm 5,1$	$-2,6 \pm 8,9$	$3,2 \pm 4,3$	$7,1 \pm 8,6$
26,8-26,9	$13,1 \pm 17,2$	$-5,0 \pm 7,7$	$-3,8 \pm 6,8$	$4,7 \pm 11,4$	$3,8 \pm 9,0$

Tableau 14 : Evolution moyenne du DIC, de l'oxygène, de l'alcalinité, de la contribution biologique et du carbone anthropique (en  $\mu\text{mol/kg}$ ) entre GEOSECS (1978) et WOCE (1995) dans la bande de latitude  $20^\circ\text{S}$ - $30^\circ\text{S}$  (secteur Est).

### CONCLUSION

Dans ce chapitre consacré à l'évolution décennale du cycle du carbone océanique, nous avons vu que le DIC mesuré dans l'Eau de Mode Subtropicale et Subantarctique a augmenté de manière significative depuis la fin des années 1970. Sur la période 1978-2001 nous avons estimé une augmentation de l'ordre de 10-15  $\mu\text{mol/kg}$  entre 300m et 800m de profondeur, en accord avec les résultats de Peng et al. (1998). Dans la partie Ouest du bassin Indien, une zone dynamiquement très active, nous avons vu que le DIC, l'oxygène, l'alcalinité et les nitrates mesurés dans les Eaux de Mode peuvent présenter une variabilité importante, ce que nous avons attribué à la présence de tourbillons. Ces structures à meso-échelle rendent difficile l'étude de l'évolution des propriétés hydrologiques à partir de données très ponctuelles telles que les données historiques (GEOSECS et INDIGO) et les données OISO. Dans la partie centrale du bassin Indien, qui est dynamiquement plus stable, nous avons remarqué que l'augmentation de carbone total (DIC) entre la fin des années 1980 et la fin des années 1990 est généralement plus faible que l'augmentation de carbone anthropique. Cette différence peut être expliquée par une diminution de la contribution biologique qui suggère une plus faible production de DIC lors des processus de reminéralisation de la matière organique et/ou de dissolution des carbonates dans les années récentes. On remarque néanmoins que nos estimations sont à la limite du seuil de détection. Des données plus récentes qui seront bientôt disponibles dans le cadre des programmes OISO et CLIVAR devraient nous permettre d'étendre la période d'observation et ainsi réduire les incertitudes.

Les estimations que nous avons obtenues concernant l'évolution temporelle de l'oxygène et de l'alcalinité montrent une forte variabilité interannuelle qui pourrait masquer la tendance décennale. Ce résultat est important pour le calcul de carbone anthropique à partir des méthodes présentées dans le Chapitre 2 pour lesquelles nous faisons l'hypothèse que ces deux paramètres n'ont pas évolué à l'échelle décennale. En effet, l'erreur associée à cette hypothèse devrait être faible en comparaison de l'erreur associée à la variabilité interannuelle. On notera également que pour réduire cette dernière source d'erreur il serait judicieux de réaliser le calcul de  $C^{\text{ant}}$  en combinant plusieurs années d'observations de manière à gommer les variations interannuelles.

L'analyse que nous avons présentée dans ce chapitre constitue une première étape dans l'étude de la variabilité du cycle du carbone dans la région Sud Ouest Indienne. Nous avons mis en évidence des variations interannuelles importantes des propriétés hydrologiques des Eaux de Mode qu'il serait intéressant d'étudier plus en détail en s'appuyant par exemple sur les mesures altimétriques pour en identifier l'origine. A la lumière de nos résultats, il apparaît en effet nécessaire de comprendre ce mode de variabilité pour réduire l'incertitude associée à l'évolution décennale de l'accumulation de carbone anthropique dans les Eaux de Mode qui devraient se retrouver au contact de l'atmosphère dans quelques décennies. Ce constat montre l'importance de maintenir des réseaux d'observation tels que le programme OISO. Enfin, cette étude montre également que la confrontation des résultats de modèles océaniques de type OPA-PISCES avec les estimations basées sur l'observation ne devrait pas être réalisée dans la partie ouest du bassin où des structures tourbillonnaires sont fréquemment observées, d'une part parce que ce type de modèle ne résout pas la meso-échelle, et d'autre part parce que la présence de tourbillons complique les estimations basées sur des observations ponctuelles.



---

## CONCLUSION GENERALE

---



## **CONCLUSION GENERALE**

Un des objectifs principal de mon travail de thèse était d'évaluer et analyser la distribution du carbone anthropique dans l'Océan Austral en se basant sur les observations. Pour cela, nous avons proposé une correction de la technique de back-calculation que nous avons appliquée aux données CIVA2 prélevées le long de la section WOCE I06 qui couvre toutes les masses d'eau caractéristiques de l'Océan Austral. Un résultat important de ce travail a été de réconcilier les estimations de carbone anthropique avec les mesures de fréons (Lo Monaco et al., 2005a). Nous avons également obtenu un bon accord entre ces estimations et celles dérivées d'une technique plus récente, la méthode TrOCA (Lo Monaco et al., 2005b). Aux moyennes latitudes nos estimations sont cohérentes avec les études antérieures, tandis que les inventaires de carbone anthropique que nous avons obtenus au sud de 50°S sont deux à trois fois plus élevés que ceux estimés précédemment (e.g. Sabine et al., 2004a). Ce nouveau résultat montre l'importance des hautes latitudes Sud dans la séquestration du carbone anthropique. Si les résultats que nous avons obtenus le long de 30°E sont également vérifiés à l'échelle du bassin Austral, le bilan global de carbone pourrait être révisé de façon significative.

Nos résultats montrent également que certains modèles globaux (ici le modèle océanique OPA-PISCES) sous-estiment la pénétration de carbone anthropique dans les couches profondes et de fond de l'Océan Austral. Ce résultat nous fait nous interroger sur la capacité des modèles de basse résolution à résoudre correctement la convection d'eau dense dans les différents sites de formation de l'Eau Antarctique de Fond, et pas seulement au niveau de la Mer de Weddell et de la Mer de Ross.

Un autre aspect important vis-à-vis de la régulation du carbone anthropique par l'océan concerne la connaissance de la variabilité décennale du cycle du carbone océanique. Le choix de notre zone d'étude a été guidé par la disponibilité des observations sur cette échelle de temps. Les séries de mesures biogéochimiques cohérentes réalisées dans l'Océan Indien Sud en 1978 (GEOSECS), 1985 (INDIGO), 1995 (WOCE) et depuis 1998 (OISO) permettaient d'évaluer pour la première fois la variabilité interannuelle à décennale du cycle du carbone dans une région de formation d'Eau de Mode. Notre analyse a permis de mettre en évidence une augmentation significative du carbone inorganique dissous dans ces eaux. Nous avons également montré que l'accumulation de carbone anthropique pouvait être en partie masquée par la variabilité naturelle ou induite par le changement climatique (e.g. variabilité du système dynamique, évolution de la

production primaire). Etant donné que les Eaux de Mode devraient se retrouver au contact de l'atmosphère dans quelques décennies, quantifier l'évolution du carbone inorganique dissous dans ces eaux et en comprendre l'origine sont des étapes essentielles pour les prédictions du flux air-mer de CO<sub>2</sub> anthropique dans le futur.

Les résultats obtenus au cours de ma thèse appellent à poursuivre l'étude de la pénétration du carbone anthropique dans la région des hautes latitudes Sud, aussi bien à partir des observations que de la modélisation. Ceci dans le but de réviser la contribution de l'Océan Austral dans le bilan contemporain de carbone (e.g. Sabine et al., 2004a), valider les prédictions climatiques (e.g. Friedlingstein et al., 2003) et réduire l'incertitude sur les questions liées à l'acidification des eaux aux hautes latitudes (e.g. Orr et al., 2005). De plus, les résultats que nous avons obtenus concernant la variabilité du cycle du carbone en réponse à l'augmentation anthropique et à la modification des processus océaniques montrent l'importance de maintenir des réseaux d'observation des propriétés océaniques du CO<sub>2</sub> référencées aux standards internationaux. Le cadre des programmes CLIVAR, CARBOOCEAN et IPY devrait permettre d'approfondir ces questions fondamentales.

---

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

---



**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- Anderson, L. G., O. Holby, R. Lindegren, et M. Ohlson (1991). The transport of anthropogenic carbon dioxide into the Weddell Sea. *Journal of Geophysical Research*, 96, 16.679-16.687.
- Anderson, L. A., et J. L. Sarmiento (1994). Redfield ratios of remineralization determined by nutrient data analysis. *Global Biogeochemical Cycles*, 8, 65-80.
- Archambeau, A.-S., C. Pierre, A. Poisson, et B. Schauer (1998). Distributions of oxygen and carbon stable isotopes and CFC-12 in the water masses of the Southern Ocean at 30°E from South Africa to Antarctica : results of the Cival cruise. *Journal of Marine Systems*, 17 :25-38.
- Arrigo, K.R., D. Robinson, D. Worthen, R. Dunbar, G. DiTullio, M. Van Woert, et M. Lizotte (1999). Phytoplankton community structure and the drawdown of nutrients and CO<sub>2</sub> in the Southern Ocean. *Science*, 283, 365–367.
- Aumont, O., E. Maier-Reimer, S. Blain, et P. Monfray (2003). An ecosystem model of the global ocean including Fe, Si, P co-limitations. *Global Biogeochemical Cycles*, 17, doi:10.10292001BG001745.
- Bates, N.R., A.C. Pequignet, R.J. Johnson, et N. Gruber (2002). A short-term sink for atmospheric CO<sub>2</sub> in Subtropical Mode Water of the North Atlantic Ocean. *Nature*, 420, 389-393.
- Battle, M., M.L. Bender, P.P. Tans, J.W.C. White, J.T. Ellis, T. Conway, et R.J. Francey (2000). Global carbon sinks and their variability inferred from atmospheric O<sub>2</sub> and d13C. *Science*, 287, 2467-2470.
- Belkin, I.M., et A.L. Gordon (1996). Southern Ocean fronts from the Greenwich meridian to Tasmania. *Journal of Geophysical Research*, 101, 3675-3696.
- Benson B.B., et D.Jr. Krause (1980). The concentration and isotopic fractionation of gases dissolved in fresh water in equilibrium with the atmosphere. *Limnology and Oceanography*, 25, 662-671.
- Bindoff, N.L., et T.J. McDougall (2000). Decadal changes along an Indian Ocean Section at 32S and their interpretation. *Journal of Physical. Oceanography*, 30, 1207-1222.
- Bopp, L., P. Monfray, O. Aumont, J. Dufresne, H. Le Treut, G. Madec, L. Terray, et J. Orr (2001). Potential impact of climate change on marine export production. *Global Biogeochemical Cycles*, 15 : 81-99.
- Brévière, E., N. Metzl, A. Poisson, et B. Tillbrook (2006). Changes of oceanic CO<sub>2</sub> sink in the Eastern Indian sector of the Southern Ocean. *Tellus* (in press).
- Brewer, P.G. (1978). Direct observation of the oceanic CO<sub>2</sub> increase. *Geophysical Research letters*, 5 , 997-1000.

- Broecker, W. S. (1974). "NO" a conservative water-mass tracer. *Earth and Planetary Science Letters*, 23, 100-107.
- Broecker, W.S. (1991). The great ocean conveyor. *Oceanography*, 4, 79-89.
- Broecker, W.S., T. Takahashi, et T. Takahashi (1985). Sources and flow patterns of deep-ocean waters as deduced from potential temperature, salinity, and initial phosphate concentration. *Journal of Geophysical Research*, 90 : 6925-6939.
- Bryden, H.L., E.L. McDonagh, et B.A. King (2003). Changes in ocean water mass properties: Oscillations or trends? *Science*, 300, 2086-2088.
- Carpenter, J.H. (1965). The Chesapeake Bay Institute technique for the Winkler dissolved oxygen method. *Limnology and Oceanography*, 10, 141-143.
- Chen, C.T.A. (1982). On the distribution of anthropogenic CO<sub>2</sub> in the Atlantic and Southern oceans. *Deep-Sea Research*, 29, 563-580.
- Chen, C.T.A. (1993). The oceanic anthropogenic CO<sub>2</sub> sink, *Chemosphere*, 27, 1041-1064.
- Chen, C.T.A., et F. J. Millero (1979). Gradual increase of oceanic CO<sub>2</sub>. *Nature*, 277, 205-206.
- Coatanoan, C., N. Metzl, M. Fieux, et B. Coste (1999). Seasonal water masses distribution in the Indian throughflow entering the Indian Ocean, *Journal of Geophysical Research*, 104 : 20801-20826.
- De Baar, H.J.W., J.T.M. de Jong, D.C.E. Bakker, B.M. Löscher, C. Veth, U. Bathmann, et V. Smetacek (1995). Importance of iron for plankton blooms and carbon dioxide drawdown in the Southern Ocean. *Nature*, 373, 412-415.
- De Baar, H.J.W. et al. (2005). Synthesis of iron fertilization experiments: from the iron age in the age of enlightenment. *Journal of Geophysical Research*, 110, doi:10.1029/2004GC002601.
- De Boyer Montégut, C., G. Madec, A. S. Fischer, A. Lazar, et D. Iudicone (2004). Mixed layer depth over the global ocean: an examination of profile data and a profile-based climatology, *Journal of Geophysical Research*, 109, doi:10.1029/2004JC002378.
- Dickson, A.G. (1990). Thermodynamics of the dissociation of boric acid in synthetic seawater from 273.15 to 318.15 K. *Deep-Sea Research*, 37, 755-766.
- Dickson, A.G., et J.P. Riley (1979a). The estimation of acid dissociation constants in seawater media from potentiometric titrations with strong base. I, The ionic product of water - K<sub>w</sub>. *Marine Chemistry*, 7, 89-99.
- Dickson, A.G., et J.P. Riley (1979b). The estimation of acid dissociation constants in seawater media from potentiometric titrations with strong base. II, The dissociation of phosphoric acid. *Marine Chemistry*, 7, 101-109.



- Doney S.C., W.J. Jenkins, et J.L. Bullister (1997). A comparison of ocean tracer dating techniques on a meridional section in the eastern North Atlantic. *Deep-Sea Research*, 44, 603-626.
- Donohue, K.A. et J.M. Toole (2003). A near-synoptic survey of the Southwest Indian Ocean. *Deep Sea Research*, 50 : 1893-1931.
- Dutay, J.-C., et al. (2002). Evaluation of ocean model ventilation with CFC-11: comparison of 3 global ocean models. *Ocean Modelling*, 4, 89-120.
- Fiala, M., M. Semeneh, et L. Oriol (1998). Size-fractionated phytoplankton biomass and species composition in the Indian sector of the Southern Ocean during austral summer. *Journal of Marine Systems*, 17, 179-194.
- Frew, R.D., K.J. Heywood, et P.F. Dennis (1995). Oxygen isotope study of water masses in the Princess Elizabeth Trough, Antarctica. *Marine Chemistry*, 49 : 141-153.
- Friedlingstein, P., J.-L. Dufresne, P.M. Cox, et P. Rayner (2003). How positive is the feedback between climate change and the carbon cycle ? *Tellus*, 55B : 692-700.
- Gibson, J. A. E., et T. W. Trull (1999). Annual cycle of fCO<sub>2</sub> under sea-ice and in open water in Prydz Bay, East Antarctica. *Marine Chemistry*, 66, 187-200.
- Gill, A.E. (1973). Circulation and bottom water production in the Weddell Sea. *Deep Sea Research*, 20 : 111-140.
- Gille, S. (2002). Warming of the Southern Ocean since the 1950s. *Science*, 295 : 1275-1277.
- Goeyens L., M. Semeneh, M. Baumann, M. Elskens, D. Shopova et F. Dehairs (1998) Phytoplanktonic nutrient utilization and nutrient signature in the Southern Ocean. *Journal of Marine Systems*, 17: 143-157.
- Gordon, A.L. (1971). Oceanography of Antarctic waters. *Antarctic Research Series*, 15 : 169-203.
- Gordon, A.L. (1986). Inter-ocean exchange of thermocline water. *Journal of Geophysical Research*, 91, 3675-3696.
- Gordon, A.L., (2003). Oceanography : The brawniest retroflection. *Nature*, 421 : 904-905.
- Gordon, L.I., J.C.Jr. Jennings, A.A. Ross, et J.M. Krest (1992). A suggested Protocol for Continuous Flow Automated Analysis of Seawater Nutrients in the WOCE Hydrographic Program and the Joint Global Ocean Fluxes Study. *Technical Report 92-1*, OSU College of Oceanography.
- Gordon, A.L., and P. Tchernia (1972) Waters off Adelie Coast. *Antarctic Research Series*, AGU, Washington, D. C., Vol. 19: 59-69.
- Gouretski, V.V., et K. Jancke (2001) Systematic errors as the cause for an apparent deep water property variability: global analysis of the WOCE and historical hydrographic data. *Progress in Oceanography*, 48, 337-402.

- Goyet, C., et A. Poisson (1989). New determination of carbonic acid dissociation constants in seawater as a function of temperature and salinity. *Deep-Sea Research*, 36, 1635 -1654.
- Goyet, C., C. Coatanoan, G. Eischeid, T. Omaoka, K. Okuda, R. Healy, et S. Tsunogai (1999). Spatial variation of total CO<sub>2</sub> and total alkalinity in the Northern Indian Ocean: A novel approach for the quantification of anthropogenic CO<sub>2</sub> in seawater, *Journal of Marine Research*, 57, 135–163.
- Gregg, W.W., M.E. Conkright, P. Giroux, J.E. O'Reilly, et N.W. Casey (2003). Ocean primary production and climate: global decadal changes. *Geophys. Res. Letters*, 30 (15), 1809.
- Gruber, N. (1998). Anthropogenic CO<sub>2</sub> in the Atlantic Ocean. *Global Biogeochemical Cycles*, 12, 165-191.
- Gruber, N., J. L. Sarmiento, et T.F. Stocker (1996). An improved method to detect anthropogenic CO<sub>2</sub> in the oceans. *Global Biogeochemical Cycles*, 10, 809–837.
- Gurney, K.R., et al. (2004). Transcom3 inversion intercomparison: Model mean results for the estimation of seasonal carbon sources and sinks, *Global biogeochemical cycles*, 18 (1).
- Hager, S. W., E. L. Atlas, L. D. Gordon, A. W. Mantyla, et P. K. Park (1971). A comparison at sea of manual and autoanalyzer analyses of phosphate, nitrate, and silicate. *Limnology and Oceanography*, 17, 911.
- Hall, T. M., D. W. Waugh, T. W. N. Haine, P. E. Robbins, et S. Khatiwala (2004). Estimates of anthropogenic carbon in the Indian Ocean with allowance for mixing and time-varying air-sea CO<sub>2</sub> disequilibrium. *Global Biogeochemical Cycles*, 18, doi: 10.1029/2003 GB002120.
- Hanawa, K., et L.D. Talley (2000). Mode Waters. Ocean Circulation and Climate. Editors G. Siedler and J. Church, *International Geophysics Series*, Academic Press.
- Heil, P. et I. Allison (1999). The pattern and variability of Antarctic sea-ice drift in the Indian Ocean and western Pacific sectors. *Journal of Geophysical Research*, 104 : 15.789-15.802.
- Holfort, J., K.M. Johnson, B. Schneider, G. Siedler, et D. W. R. Wallace (1998). Meridional transport of dissolved inorganic carbon in the South Atlantic Ocean. *Global Biogeochemical Cycles*, 12, 479–499.
- Hoppema, M., E. Fahrbach, M. Schröder, A. Wisotzki, et H.J.W. De Barr (1995). Winter-summer differences of carbon dioxide and oxygen in the Weddell Sea surface layer. *Marine Chemistry*, 51 : 177-192.
- Hoppema, M., E. Fahrbach, M.H.C. Stoll, et H.J.W. De Barr (1999). Annual uptake of atmospheric CO<sub>2</sub> by the Weddell Sea derived from a surface layer balance, including estimations of entrainment and new production. *Journal of Marine Systems*, 19 : 219-233.

- Hoppema, M., W. Roether, R. G. J. Bellerby, et H. J. W. de Baar (2001). Direct measurements reveal insignificant storage of anthropogenic CO<sub>2</sub> in the abyssal Weddell Sea. *Geophysical Research letters*, 28, 1747–1750.
- Hoppema, M., H.J.W. De Baar, R.G.J. Bellerby, E. Fahrbach, et K. Bakker (2002). Annual export production in the interior Weddell Gyre estimated from a chemical mass balance of nutrients. *Deep Sea Research*, 49(II) : 1675-1689.
- IPCC (2001). Climate change 2001 : the scientific basis. Contribution of Working Group I to the third assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New-York, NY, USA, 881 pp.
- Ito, T., M. J. Follows, et E. A. Boyle (2004). Is AOU a good measure of respiration in the oceans? *Geophysical Research letters*, 31, doi: 10.1029/2004GL020900.
- Jabaud-Jan, A., N. Metzl, C. Brunet, A. Poisson et B. Schauer (2004). Variability of the carbon dioxide system in the Southern Indian Ocean (20°S-60°S): The impact of a warm anomaly in austral summer 1998. *Global Biogeochemical Cycles*, 18.
- Jenkins, W. (1987). <sup>3</sup>H and <sup>3</sup>He in the beta triangle: Observations of gyre ventilation and oxygen utilization rates, *Journal of Physical Oceanography*, 17, 763-783.
- Keeling, C.D., et T.P. Whorf (1994). Atmospheric CO<sub>2</sub> records from sites in the SIO air sampling network. In Boden, T.A., Kaiser, D.P., Sepanski, R.J. and Stoss, F.W. eds. *Trends'93 : A Compendium of Data on Global Change*. ORNL/CDIAC-65. Carbon Dioxide Information Analyzis Center, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, pp. 16-26.
- Key, R. M., A. Kozyr, C. L. Sabine, K. Lee, R. Wanninkhof, J. L. Bullister, R. A. Feely, F. J. Millero, C. Mordy, et T. H. Peng (2004). A global ocean carbon climatology: Results from Global Data Analysis Project (GLODAP). *Global Biogeochemical Cycles*, 18, doi: 10.1029/2004GB002247.
- Körtzinger, A. (2001). Redfield ratios revisited : Removing the biasing effect of anthropogenic CO<sub>2</sub>. *Limnology and Oceanography*, 46 : 964-970.
- Körtzinger, A., L. Mintrop, et J. C. Duinker (1998). On the penetration of anthropogenic CO<sub>2</sub> into the North Atlantic Ocean. *Journal of Geophysical Research*, 103, 18.681–18.689.
- Körtzinger, A., M. Rhein, et L. Mintrop (1999). Anthropogenic CO<sub>2</sub> and CFCs in the North Atlantic Ocean: A comparison of man-made tracers. *Geophysical Research Letters*, 26, 2065-2068.
- Kostianoy, A., A.I. Ginzburg, M. Frankignoulle, et B. Delille ( 2004). Fronts in the Southern Indian Ocean as inferred from satellite sea surface temperature data. *Journal of Marine Systems*, 45, 55-73.

- Lee, K., R. Wanninkhof, R.A. Feely, F.J. Millero, et T.-H. Peng (2000). Global relationships of total inorganic carbon with temperature and nitrate in surface seawater. *Global Biogeochemical Cycles*, 14 : 979-9984.
- Lee, K., S. D. Choi, G. H. Park, R. Wanninkhof, T. H. Peng, R. M. Key, C. L. Sabine, R. A. Feely, J. L. Bullister, et F. J. Millero (2003). An updated anthropogenic CO<sub>2</sub> inventory in the Atlantic Ocean. *Global Biogeochemical cycles*, 17, doi: 10.1029/2003 GB002067.
- Le Quere, C., et N. Metzl (2003). Natural processes regulating the oceanic uptake of CO<sub>2</sub>. In « *The Global Carbon Cycle : Integrating Humans, Climate, and the Natural World* », (C.B. Field and M.R. Raupach eds.) SCOPE 62, Island Press, Washington, D.C. pp 243-255.
- Lewis, E., et D.W.R. Wallace (1998). Program developed for CO<sub>2</sub> system calculations. RNL/CDIAC-105. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, US. Dept. of Energy, Oak Ridge, TN.
- Lindgren, R., et M. Josefson (1998). Bottom water formation in the weddell Sea resolved by principal component analysis and target estimation. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 44 : 403-409.
- Lo Monaco, C., N. Metzl, A. Poisson, C. Brunet, et B. Schauer (2005a). Anthropogenic CO<sub>2</sub> in the Southern Ocean: Distribution and inventory at the Indian-Atlantic boundary (World Ocean Circulation Experiment line I6). *Journal of Geophysical Research*, 110, doi: 10.1029/2004JC002643.
- Lo Monaco, C., C. Goyet, N. Metzl, A. Poisson, et F. Touratier (2005b). Distribution and inventory of anthropogenic CO<sub>2</sub> in the Southern Ocean: Comparison of three data-based methods. *Journal of Geophysical Research*, 110, doi:10.1029/2004JC002571.
- Mackas, D.L., K.L. Denman, et A.F. Bennett (1987). Least squares multiple tracer analysis of water mass composition. *Journal of Geophysical Research*, 92 : 2907-2918.
- Madec, G., P. Delecluse, M. Imbard, et C. Levy (1998). OPA 8.1 General Circulation model reference manual. Notes du Pole de Modélisation de l'Institut Pierre-Simon Laplace, 11, 91pp.
- Mantisi, F., C. Beauverger, A. Poisson et N. Metzl (1991). Chlorofluoromethanes in the western Indian sector of the Southern Ocean and their relations with geochemical tracers. *Marine Chemistry*, 35 : 151-167.
- Marinov, I., A. Gnanadesikan, J.R. Toggweiler, et J.L. Sarmiento (2006). The Southern Ocean biogeochemical divide. *Nature*, 441, 964-967.
- Martin, J. H., S. E. Fitzwater, et R. M. Gordon (1990a). Iron in Antarctic waters. *Nature*, 345, 156-158.

- Martin, J. H., S. E. Fitzwater, et R. M. Gordon (1990b). Iron deficiency limits phytoplankton growth in Antarctic waters. *Global Biogeochemical Cycles*, 4, 5–12.
- Matear, R.J. (2001). Effects of eddy parameterizations and numerical advection schemes on ocean ventilation and anthropogenic CO<sub>2</sub> uptake of a ocean general circulation model, *Ocean Modell.*, 3, 217-248.
- Matear R. et A.C. Hirst (1999). Climate change feedback on the future oceanic CO<sub>2</sub> uptake. *Tellus*, 51B, 722-73.
- Matear, R.J., A.C. Hirst, et B.I. McNeil (2000) Changes in dissolved oxygen in the Southern Ocean with climate change. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 1.
- Matear, R.J., et B.I. McNeil (2003). Decadal accumulation of anthropogenic CO<sub>2</sub> in the Southern Ocean: A comparison of CFC-age derived estimates to multiple-linear regression estimates. *Global Biogeochemical Cycles*, 17(4), 1113, doi:10.1029/2003GB002089.
- McCartney, M.S. (1977). Subantarctic Mode Water. In : *A voyage of Discovery*. Supplement to *Deep Sea Research*, 24 : 103-109.
- McNeil, B.I., B. Tilbrook, et R.J. Matear (2001). Accumulation and uptake of anthropogenic CO<sub>2</sub> in the Southern Ocean south of Australia between 1968 and 1996. *Journal of Geophysical Research*, 106 : 31431-31445.
- McNeil, B.I., R.J. Matear, R.M. Keys, J.L. Bullister, et J.L. Sarmiento (2003). Anthropogenic CO<sub>2</sub> uptake by the ocean based on the global chlorofluorocarbon dataset. *Science*, 299, 235-23.
- Mehrbach, C., C.H. Culberson, J.E. Hawley, et R.M. Pytkowicz (1973). Measurement of the apparent dissociation constants of carbonic acid in seawater at atmospheric pressure. *Limnology and Oceanography*, 18, 897-907.
- Meredith, M.P., A.J. Watson, K.A. Van Scoy, et T.W.N Haine (2001). Chlorofluorocarbon-derived formation rates of the deep and bottom waters of the Weddell Sea. *Journal of Geophysical Research*, 106 : 2899-2919.
- Metzl, N., B. Tilbrook et A. Poisson (1999). The annual fCO<sub>2</sub> cycle and the air-sea CO<sub>2</sub> flux in the sub-Antarctic Ocean. *Tellus*, 51B, 4, 849-861.
- Metzl, N, C. Brunet, A. Jabaud-Jan, A. Poisson et B. Schauer (2006). Summer and winter air-sea CO<sub>2</sub> fluxes in the Southern Ocean. *Deep Sea Research*, in press.
- Middleton, J. H., et S. E. Humphries (1989). Thermohaline structure and mixing in the region of Prydz Bay, Antarctica. *Deep Sea Research*, 36, 1255–1266.
- Millero, F. J., K. Lee, et M. Roche (1998). Distribution of alkalinity in the surface waters of the major oceans. *Marine Chemistry*, 60, 111–130.

- Minas, H.J., et M. Minas (1992). Net community production in “high nutrient low chlorophyll” waters of the tropical and Antarctic Oceans: Grazing vs. iron hypothesis. *Oceanologica Acta*, 15, 145-162.
- Moore, K.J., et A.R. Abbott (2000). Phytoplankton chlorophyll distributions and primary production in the Southern Ocean. *Journal of Geophysical Research*, 105, 28.709-28.722.
- Neftel, A., H. Friedli, E. Moor, H. Lötscher, H. Oeschger, U. Siegenthaler, et B. Stauffer (1994). Historical CO<sub>2</sub> record from the Siple Station ice core. In Trends: A Compendium of Data on Global Change. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy, Oak Ridge, Tenn., U.S.A.
- Ocean Acidification Working Group (2005). Ocean acidification due to increasing atmospheric carbon dioxide. *Royal Society Policy Document*, 12/05, 60 pp.
- Orr, J.C., et al. (2001). Estimates of anthropogenic carbon uptake from four three-dimensional global ocean models. *Global Biogeochemical Cycles*, 15 : 43-60.
- Orr, J.C., et al. (2005). Anthropogenic ocean acidification over the twenty-first century and its impact on calcifying organisms. *Nature*, 437, 681-686.
- Orsi, A.H., T. Whitworth, et W.D. Nowlin (1995). On the meridional extent and fronts of the Antarctic Circumpolar Current. *Deep Sea Research*, 42(5), 641-673.
- Orsi, A.H., W.M. Smethie et J.L. Bullister (2002). On the total input of Antarctic waters to the deep ocean : A preliminary estimate from chlorofluorocarbon measurements. *Journal of Geophysical Research*, 107 : 31.1-31.14.
- Peng, T. H., R. Wanninkhof, J. L. Bullister, R. A. Feely, et T. Takahashi (1998). Quantification of decadal anthropogenic CO<sub>2</sub> uptake in the ocean based on dissolved inorganic carbon measurements. *Letters to Nature*, 396, 560-563.
- Pérez, F.F., M. Álvarez, et A. F. Ríos (2002). Improvements on the back-calculation technique for estimating anthropogenic CO<sub>2</sub>. *Deep Sea Research*, 49, 859-875.
- Petit, J.R., et al. (1999). Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica. *Nature*, 399: 429-436.
- Piola, A.R. et D.T. Georgi (1982). Circumpolar properties of Antarctic Intermediate Water and Subantarctic Mode Water. *Deep Sea Research*, 29 : 687-771.
- Poisson, A., B. Schauer et C. Brunet (1985). MD 43 / INDIGO 1. Rapport des campagnes à la mer, No 85-06. Mission de Recherche des Terres Australes et Antarctiques Françaises (T.A.A.F.). Paris, 267 pp.

- Poisson, A., B. Schauer et C. Brunet (1987). MD 53 / INDIGO 3. Rapport des campagnes à la mer, No 87-02. Mission de Recherche des Terres Australes et Antarctiques Françaises (T.A.A.F.). Paris, 269 pp.
- Poisson, A., et C. T. A. Chen (1987). Why is there little anthropogenic CO<sub>2</sub> in Antarctic Bottom Water? *Deep Sea Research*, 34, 1255–1275.
- Pollard, R., P. Tréguer, et J. F. Read (2006). Quantifying nutrient supply to the Southern Ocean. *Journal of Geophysical Research*, 111, doi:10.1029/2005JC003076.
- Prentice, I.C., G.D. Farquhar, M.J.R. Fasham, M.L. Goulden, M. Heimann, and V.J. Jaramillo, H.S. Kheshgi, C. Le Quéré, R.J. Scholes, et D.W.R. Wallace (2001). The carbon cycle and atmospheric CO<sub>2</sub>. Pp. 183–237 in *Climate change 2001: The scientific basis (Contribution of Working Group I to the third assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change)*, edited by J.T. Houghton, Y. Ding, D.J. Griggs, M. Noguer, P.J. van der Linden, X. Dai, K. Maskell, and C.A. Johnson. Cambridge: Cambridge University Press.
- Rahmstorf, S. (2002). Ocean circulation and climate during the past 120,000 years. *Nature*, 419, 207-214.
- Redfield, A. C., B. H. Ketchum, et F. A. Richards (1963). The influence of organisms on the composition of sea water. *The Sea vol.2*, edited by M. N. Hill, Wiley-Interscience, New-York.
- Rintoul, S.R. et J.L. Bullister (1999). A late winter hydrographic section from Tasmania to Antarctica. *Deep Sea Research*, 46 : 1417-1454.
- Rintoul, S.R., et M.H. England (2001). Ekman transport dominates local air-sea fluxes in driving variability of Subantarctic Mode Water. *Journal of Physical Oceanography*, 32, 1308-1321.
- Rintoul, S.R., C.W. Hughes et D. Olbers (2001). The Antarctic Circumpolar Current system. In *Ocean Circulation and Climate*, edited by G. Siedler, J. Church and J. Gould. Academic Press, San Diego, USA, pp : 489-520.
- Ríos, A.F., F.F. Pérez et F. Fraga (2001). Long-term (1977-1997) measurements of carbon dioxide in the Eastern North Atlantic: evaluation of anthropogenic input. *Deep Sea Research II*, 48, 2227-2239.
- Ríos, A. F., X. A. Álvarez-Salgado, F. F. Pérez, L. S. Bingler, J. Arístegui, et L. Mémerly (2003). Carbon dioxide along WOCE line A14 : Water masses characterization and anthropogenic entry. *Journal of Geophysical Research*, 108, doi: 10.1029/2000JC000366.
- Roy, T., P.J. Rayner, R.J. Matear, et R. Francey (2003). Southern hemisphere ocean CO<sub>2</sub> uptake: reconciling atmospheric and oceanic estimates, *Tellus*, 55B, 701-710.

- Sabine, C. L., R. M. Key, K. M. Johnson, F. J. Millero, A. Poisson, J. L. Sarmiento, D. W. R. Wallace, et C. D. Winn (1999). Anthropogenic CO<sub>2</sub> inventory of the Indian Ocean. *Global Biogeochemical Cycles*, 13, 179–198.
- Sabine, C. L., R. A. Feely, R. M. Key, J. L. Bullister, F. J. Millero, K. Lee, T. H. Peng, B. Tilbrook, T. Ono, et C. S. Wong (2002). Distribution of anthropogenic CO<sub>2</sub> in the Pacific Ocean. *Global Biogeochemical Cycles*, 16, doi: 10.1029/2001GB001639.
- Sabine, C. L., et al. (2004a). The oceanic sink for anthropogenic CO<sub>2</sub>. *Science*, 305, 367–371.
- Sabine, C. L., R. A. Feely, Y. W. Watanabe, et M. Lamb (2004b). Temporal evolution of the North Pacific CO<sub>2</sub> uptake rate. *Journal of Oceanography*, 60, 5–15.
- Sarmiento, J.L. et C. Le Quéré (1996). Oceanic carbon dioxide uptake in a model of century-scale global warming. *Science*, 274, 1346–1350.
- Sarmiento, J.L., et N. Gruber (2002). Sinks for anthropogenic carbon. *Physics Today*, August, 30–36.
- Sarmiento, J.L., N. Gruber, M.A. Brzezinski, et J.P. Dunne (2004). High-latitude controls of thermocline nutrients and low latitude biological productivity. *Nature*, 427, 56–60.
- Schlitzer, R. (2004). Ocean Data View. <http://www.awi-bremerhaven.de/GEO/ODV>.
- Schneider, B., A. Engel, et R. Schlitzer (2004). Effects of depth- and CO<sub>2</sub>-dependent C:N ratios of particulate organic matter (POM) on the marine carbon cycle. *Global Biogeochemical Cycles*, 18, doi: 10.1029/2003GB002184.
- Schodlok, M.P., C.B. Rodehacke, H.H. Hellmer, et A. Beckmann (2001). On the origin of the deep CFC maximum in the eastern Weddell Sea: numerical model results. *Geophysical Research letters*, 28 : 2859–2862.
- Semeneh, M., F. Dehairs, M. Elskens, M.E.M. Baumann, E.E. Kopczynska, C. Lancelot et L. Goeyens (1998). Nitrogen uptake regime and phytoplankton community structure in the Atlantic and Indian sectors of the Southern Ocean, *Journal of Marine Systems*, 17(1–4): pp. 159–177.
- Shiller, A. M. (1981). Calculating the oceanic CO<sub>2</sub> increase: A need for caution. *Journal of Geophysical Research*, 86, 11.083–11.088.
- Shiller, A. M. (1982). Reply. *Journal of Geophysical Research*, 87, 2086.
- Sloyan, B.M., et S.R. Rintoul, (2001a). The southern ocean limb of the global deep overturning circulation. *Journal of Physical Oceanography*, 31, 143–173.
- Sloyan, B.M., et S.R. Rintoul, (2001b). Circulation, renewal, and modification of Antarctic Mode and Intermediate Water. *Journal of Physical Oceanography*, 31, 1005–1030.
- Speer, K.G., S.R. Rintoul, et B.M. Sloyan (2000). The Diabatic Deacon cell. *Journal of Physical Oceanography*, 30, 3212–3222.



- Stramma, L., et J.R.E. Lutjeharms (1997). The flow field of the subtropical gyre of the South Indian Ocean. *Journal of Geophysical Research*, 102, 5513-5530.
- Sullivan, C. W., K. R. Arrigo, C. R. McClain, J. C. Comiso, et J. Firestone (1993). Distribution of phytoplankton blooms in the Southern Ocean. *Science*, 262, 1832-1837.
- Tait, V. K., R. M. Gershey, et E. P. Jones (2000). Inorganic carbon in the Labrador Sea: Estimation of the anthropogenic component. *Deep Sea Research*, 47, 295-308.
- Takahashi, T., et al. (2002). Global sea-air CO<sub>2</sub> flux based on climatological surface ocean pCO<sub>2</sub>, and seasonal biological and temperature effects. *Deep Sea Research (Part II)*, 49, 1601-1622.
- Thomas, H., et V. Ittekkot (2001). Determination of anthropogenic CO<sub>2</sub> in the North Atlantic Ocean using water mass ages and CO<sub>2</sub> equilibrium chemistry. *Journal of Marine Systems*, 27, 325-336.
- Tomczak, M. (1981). A multi-parameter extension of temperature/salinity diagram techniques for the analysis of non-isopycnal mixing. *Progress in Oceanography*, 10 : 147-171.
- Tomczak, M., et D.G.B. Large (1989). Optimum multiparameter analysis of mixing in the thermocline of the eastern Indian Ocean. *Journal of Geophysical Research*, 94 : 16141-16149.
- Touratier, F., et C. Goyet (2004a). Definition, properties, and Atlantic Ocean distribution of the new tracer TrOCA. *Journal of Marine Systems*, 46, 169-179.
- Touratier, F., et C. Goyet (2004b). Applying the new TrOCA approach to estimate the distribution of anthropogenic CO<sub>2</sub> in the Atlantic Ocean. *Journal of Marine Systems*, 46, 181-197.
- Tyrell, T. et al. (2005). The effect of seafloor depth on phytoplankton blooms in high nitrate low chlorophyll (HNLC) regions. *Journal of Geophysical Research*, 110, doi:10.1029/2005JG000041.
- Van Aken, H.M., H. Ridderinkhof et W.P.M. de Ruijter (2004). North Atlantic deep water in the south-western Indian Ocean. *Deep Sea Research*, 51 : 755-776.
- Wallace, D.W.R. (2001a). Introduction to special section : Ocean measurements and models of carbon sources and sinks. *Global Biogeochemical Cycles*, 15 : 3-10.
- Wallace, D.W.R. (2001b). Storage and transport of excess CO<sub>2</sub> in the oceans: the JGOFS/WOCE global CO<sub>2</sub> survey. In *Ocean Circulation and Climate*, edited by G. Siedler, J. Church and J. Gould, Academic Press, San Diego, USA, pp : 489-520.
- Wallace, D. W. R., P. Beining, et A. Putzka (1994). Carbon tetrachloride and chlorocarbons in the South Atlantic Ocean, 19°S. *Journal of Geophysical Research*, 99 : 7803-7819.

- Wanninkhof, R., S.C. Doney, T.-H. Peng, J.L. Bullister, K. Lee, et R.A. Feely (1999). Comparison of methods to determine the anthropogenic CO<sub>2</sub> invasion into the Atlantic Ocean. *Tellus*, 51B : 511-530.
- Weiss, R.F. (1974). Carbon dioxide in water and seawater : the solubility of a non-ideal gas, *Marine Chemistry*, 8, 347-359.
- Weiss, R.F., W.S. Broecker, H. Craig, et D. Spencer (1983). GEOSECS Indian Expedition Volume 5: Hydrographic data, National Science Foundation, Washington, D.C.
- WOCE Data Products Committee (2002). WOCE Global Data, Version 3.0. *WOCE Report No. 180/02*, WOCE International Project Office, Southampton, UK.
- WOCE Operations Manual (1994). Volume 3 : The Observational Programme, Revision 1, *WOCE Report No. 68/91*, WOCE Hydrographic Programme Office, Woods Hole, Mass., USA.
- Wong, A.P.S., N.L. Bindoff et A. Forbes (1998). Ocean-ice shelf interaction and possible bottom water formation in Prydz Bay, Antarctica. *Antarctic Research Series*, 75 : 173-187.
- Wong, A.P.S., N.L. Bindoff et J.A. Church (1999). Large-scale freshening of intermediate waters in the Pacific and Indian oceans. *Letters to nature*, 400 : 440-443.

---

## **ANNEXE 1 :**

**Lo Monaco et al. (2005a), Journal of Geophysical Research**

---



# Anthropogenic CO<sub>2</sub> in the Southern Ocean: Distribution and inventory at the Indian-Atlantic boundary (World Ocean Circulation Experiment line I6)

Claire Lo Monaco, Nicolas Metzl, Alain Poisson, Christian Brunet, and Bernard Schauer

Laboratoire de Biogéochimie et Chimie Marines (LBCM/IPSL), Université Pierre et Marie Curie, Paris, France

Received 4 August 2004; revised 17 November 2004; accepted 10 January 2005; published 22 June 2005.

[1] The Southern Ocean, where various water masses are formed (mode, intermediate, deep, and bottom waters), has a high potential to absorb anthropogenic CO<sub>2</sub> ( $C^{\text{ant}}$ ). However, most data-based and model estimates indicate low  $C^{\text{ant}}$  inventories south of 50°S. In order to investigate this paradox, the distribution of  $C^{\text{ant}}$  is estimated between South Africa and Antarctica (World Ocean Circulation Experiment (WOCE) line I6) based on a back-calculation technique previously used in the North Atlantic (Körtzinger et al., 1998) and adapted here for application in the Southern Ocean. At midlatitudes (30°–50°S), formation and spreading of mode and intermediate waters results in a deep penetration of  $C^{\text{ant}}$  (down to 2000 m). South of 50°S, significant concentrations of  $C^{\text{ant}}$  were estimated in Circumpolar Deep Water (>10  $\mu\text{mol/kg}$ ) and Antarctic Bottom Water (AABW) (20–25  $\mu\text{mol/kg}$ ). Higher concentrations are detected along the continental slope in AABW presumably formed in Prydz Bay compared to AABW of Weddell Sea origin. The distribution of  $C^{\text{ant}}$  obtained north of 50°S compares well with previous data-based and model estimates, but large disagreements are found in the south. However, although transient tracers are not used in the back-calculation technique employed here, the distribution of  $C^{\text{ant}}$  is remarkably well correlated with CFCs. We reevaluated the column inventories of  $C^{\text{ant}}$  for the Southern Ocean and found higher values at high latitudes (70–90  $\text{mol/m}^2$ ) compared to the subtropical/subantarctic region (40–80  $\text{mol/m}^2$ ). These results support the idea that deep and bottom water formation in the Southern Ocean is a key process in the natural sequestration of anthropogenic CO<sub>2</sub>.

**Citation:** Lo Monaco, C., N. Metzl, A. Poisson, C. Brunet, and B. Schauer (2005), Anthropogenic CO<sub>2</sub> in the Southern Ocean: Distribution and inventory at the Indian-Atlantic boundary (World Ocean Circulation Experiment line I6), *J. Geophys. Res.*, 110, C06010, doi:10.1029/2004JC002643.

## 1. Introduction

[2] Since the modernization of human activity, anthropogenic release of CO<sub>2</sub> in the atmosphere has increased in an exponential way to reach the rate of 6–7 Gt C/yr in the 1990s. It was estimated that 3 Gt C/yr remained in the atmosphere while 3–4 Gt C/yr were absorbed by the ocean and the continental biosphere [Intergovernmental Panel on Climate Change, 2001]. Estimating actual CO<sub>2</sub> budgets and fluxes between the different reservoirs (both the natural and anthropogenic component) is of primary importance in order to predict their evolution and quantify the consequences of the rising CO<sub>2</sub> on future climate. Current global ocean models predict that the total uptake of anthropogenic CO<sub>2</sub> ( $C^{\text{ant}}$ ) by the ocean ranged between 1.5 and 2.1 Gt C/yr during the 1990s [Orr et al., 2001]. One third to one half of the total ocean uptake was found to occur south of 30°S. However, large disagreements exist in this region where different models present dramatic differences in the distribution of  $C^{\text{ant}}$ .

Uncertainties attached to global models are difficult to estimate because data-based methods also present debatable results south of 50°S. Resolving the distribution of  $C^{\text{ant}}$  in the Southern Ocean is therefore highly relevant to reduce the large uncertainty in future atmospheric CO<sub>2</sub> and hence global warming [Friedlingstein et al., 2003].

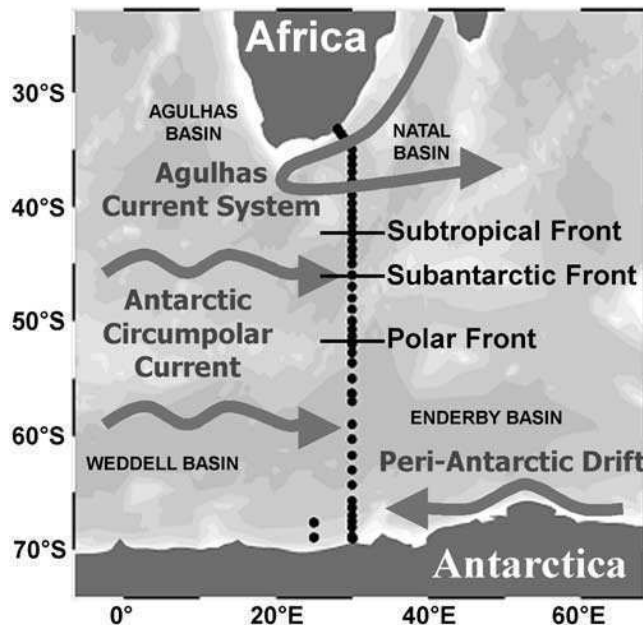
[3] The sinking of various water masses in the Southern Ocean provides a pathway for  $C^{\text{ant}}$  to penetrate into the ocean interior. In midlatitudes (30°–50°S), deep winter mixing results in the formation of homogeneous water masses (mode and intermediate waters). Isolated from the atmosphere in summer time, these newly formed waters sink to intermediate depths (500–1500 m) and are taken in the circumpolar circulation or transported northward in tropical regions [e.g., McCartney, 1977; Piola and Georgi, 1982]. Data-based methods together with global ocean models generally agree to simulate a deep penetration of  $C^{\text{ant}}$  around 40°S associated with the spreading of mode and intermediate waters [e.g., Gruber, 1998; Sabine et al., 1999; Orr et al., 2001; Ríos et al., 2003]. South of 50°S, most data-based methods estimate very little storage of anthro-

pogenic CO<sub>2</sub> [Poisson and Chen, 1987; Gruber, 1998; Sabine et al., 1999; Hoppema et al., 2001]. However, these findings are in contradiction with significant concentrations of CFCs observed along the continental slope and in Antarctic deep and bottom waters [e.g., Mantisi et al., 1991; Archambeau et al., 1998; Meredith et al., 2001; Orsi et al., 2002]. CFCs are injected into the deep Southern Ocean through spreading and mixing of dense waters formed at several places around Antarctica [e.g., Gordon, 1971; Gill, 1973; Wong et al., 1998; Rintoul and Bullister, 1999; Schodlok et al., 2001]. It is expected that  $C^{\text{ant}}$  also penetrates deeply into the Southern Ocean following the same pathway as CFCs. This hypothesis is supported by recent results from McNeil et al. [2001] and Sabine et al. [2002] showing a significant accumulation of  $C^{\text{ant}}$  along the Antarctic slope near the Adélie Land coast.

[4] This paper presents new estimates of anthropogenic CO<sub>2</sub> along 30°E in the Southern Ocean obtained using a back-calculation technique previously applied to the North Atlantic Ocean [Körtzinger et al., 1998]. In the initial method, however, oxygen is assumed to be at full saturation in surface waters, which is definitely not the case in ice-covered regions of the Southern Ocean. The method was therefore modified in order to meet this specific requirement. Both the initial and modified version were applied on data collected during the Circulation et Ventilation dans l'Antarctique (CIVA)-2 cruise (WOCE line I6). Estimates of  $C^{\text{ant}}$  are compared with CFC-11 measured during the cruise and revised inventories of  $C^{\text{ant}}$  are proposed for this region. These results are then discussed with regard to  $C^{\text{ant}}$  concentrations and inventories obtained along the same line using a different data-based method.

## 2. Data Collection

[5] This study is based on observations collected in 1996 onboard the R/V *Marion-Dufresne* during the French cruise CIVA-2 conducted along 30°E between South Africa and Antarctica (WOCE line I6). Among the 96 conductivity-temperature-depth (CTD) stations occupied from 21 February to 22 March, 58 stations were selected for the sampling of dissolved inorganic carbon (DIC) and alkalinity (Figure 1). A Neil Brown CTD equipped with a Beckman oxygen sensor was used, as well as a 24 bottles rosette with 12 L Niskin bottles for water sampling. Two CTD casts were performed at each station: a surface one with 24 bottles from 1350 m up to the surface, and a deep one from the bottom up to 1350 m. Hydrological and geochemical parameters used in this study were all measured directly onboard following WOCE protocols [WOCE Operations Manual, 1991]. Salinity was measured using a Guildline salinometer in a constant temperature laboratory, oxygen by an automatic Winkler potentiometric titration system and nutrients (total nitrate, silicate and phosphate) with two automatic Technicon analyzers. Total alkalinity (TA) and DIC were measured simultaneously by a potentiometric titration system. Certified reference materials (CRMs) with known TA and DIC concentrations were used as standards (batch 30, provided by A.G. Dickson, Scripps Institute of Oceanography). Samples were also collected with 100 mL Pyrex syringes directly on Niskin bottles to measure CFCs using a gas chromatograph technique [Mantisi et al., 1991].



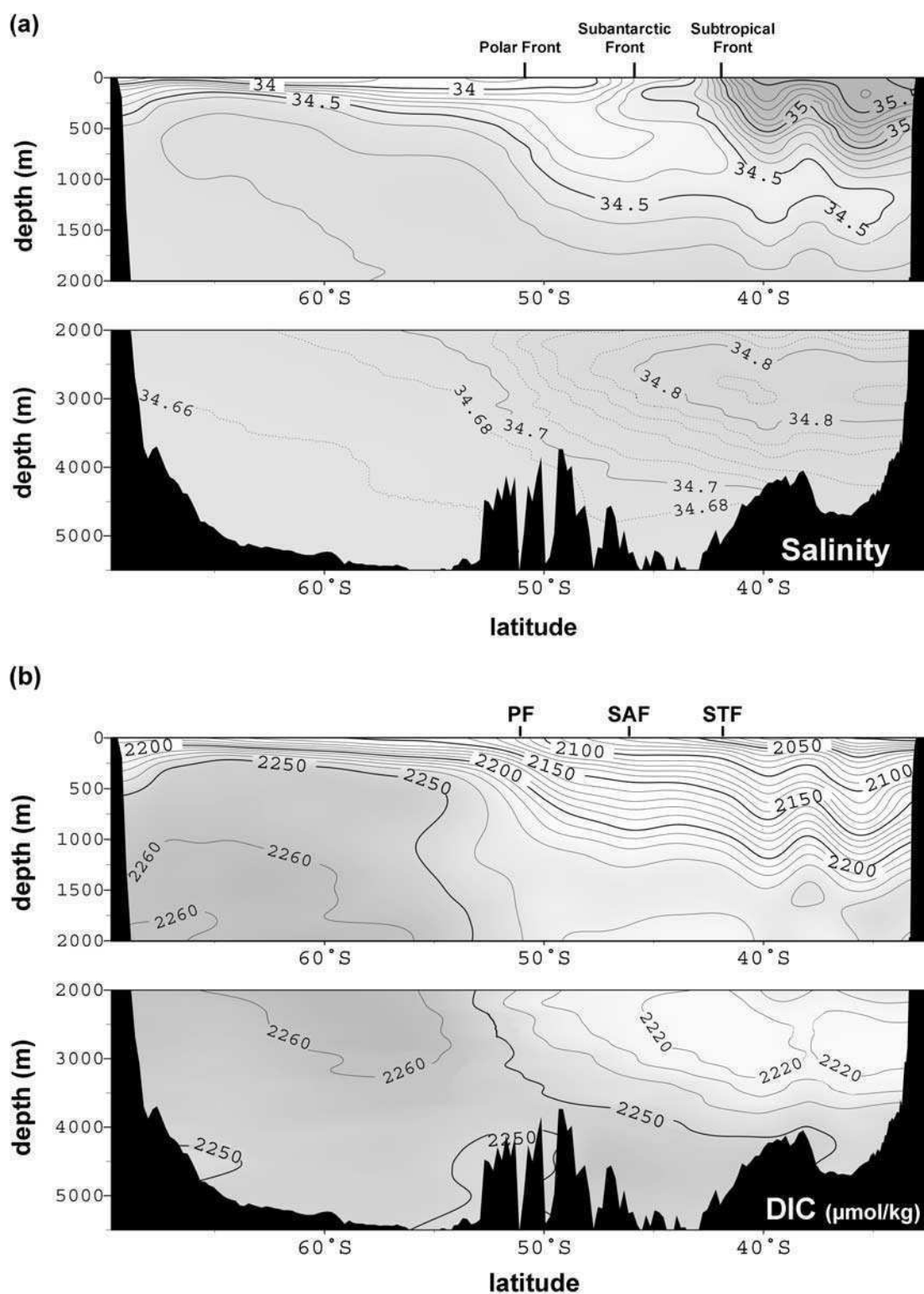
**Figure 1.** Map showing the location of stations visited during the Circulation et Ventilation dans l'Antarctique (CIVA)-2 cruise in February/March 1996 (World Ocean Circulation Experiment (WOCE) line I6). Only stations where dissolved inorganic carbon (DIC) and alkalinity data were collected are shown.

[6] Sampling protocols and measurement techniques followed during the cruise led to small errors: the standard deviation of the 45 deep replicate samples (3000 m) is  $\pm 0.3 \mu\text{mol/kg}$  for oxygen and  $\pm 1.9 \mu\text{mol/kg}$  for both alkalinity and DIC. The standard deviation calculated for CFC-11 is  $\pm 0.06 \text{ pmol/kg}$  in deep replicate samples with low concentrations ( $< 0.25 \text{ pmol/kg}$ ) and  $\pm 0.18 \text{ pmol/kg}$  in replicate samples having higher CFC-11 concentrations. Errors associated with temperature and salinity measured with the CTD probe can be neglected in this study.

## 3. Hydrological Context

[7] From 33° to 70°S, the CIVA-2 cruise track crosses several hydrological fronts that separate the region into three main biogeochemical zones (Figure 1). Surface waters from the tropical Indian Ocean are transported southward by the Agulhas Current System, retroflecting south of Africa and flowing back to the Indian Ocean [e.g., Gordon, 2003]. The Subtropical Front is identified by the southern extension of the tropical warm and salty waters (42°S). Farther south, stand the subantarctic and Polar Front zones (42°–51°S). This frontal region is characterized by strong meridional gradients of all properties. The coldest and freshest waters are found in the Antarctic zone (51°–70°S), south of the Polar Front, flowing east in the Antarctic Circumpolar Current and west along the Antarctic coast in the Peri-Antarctic Drift. The deep ocean circulation is constrained by the Indian-Atlantic Ridge (~50°S) that separates the Agulhas-Natal Basin in the north from the Weddell-Enderby Basin in the south.

[8] Sections of salinity (S), dissolved inorganic carbon (DIC) and CFC-11 shown in Figure 2 reveal the main



**Figure 2.** Vertical distributions of (a) salinity, (b) DIC ( $\mu\text{mol/kg}$ ), and (c) CFC-11 ( $\text{pmol/kg}$ ) along 30°E in the Southern Ocean (WOCE line I6).

features of the ocean circulation at the Indian-Atlantic boundary. In the subtropical zone, the distribution of all properties is governed by a deep meandering feature (down to 2000 m) generated by the Agulhas Return Current. In the

frontal zone, the subduction of Antarctic Intermediate Water (AAIW) is well identified by the northward deepening of the salinity minimum down to 1500 m, together with the deepening of DIC and CFC-11 isolines. At greater depths,



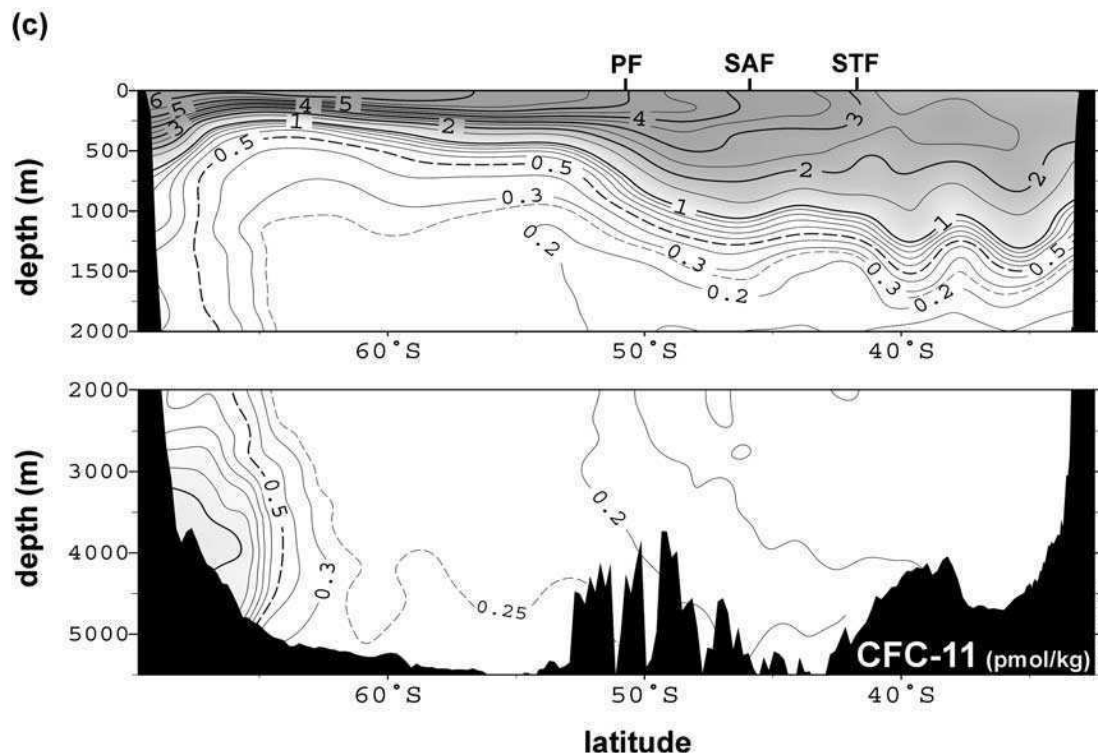


Figure 2. (continued)

the salinity maximum ( $S > 34.8$ ) associated with minimum concentrations in DIC ( $< 2220 \mu\text{mol/kg}$ ) and CFC-11 ( $< 0.1 \text{ pmol/kg}$ ) is the signature of old North Atlantic Deep Water (NADW), which enters the Indian Ocean south of Africa [e.g., Metzl *et al.*, 1990; Donohue and Toole, 2003; van Aken *et al.*, 2004]. NADW is concentrated north of the Polar Front ( $51^\circ\text{S}$ ) around 3000 m depth. South of the Polar Front, the distribution of all properties is constrained by the large-scale upwelling circulation (Figure 2). Circumpolar Deep Water (CDW) is characterized by a maximum in DIC concentrations ( $2250\text{--}2270 \mu\text{mol/kg}$ ) attributed to the influence of old waters from the Indian and Pacific Oceans [Hoppema *et al.*, 2000]. However, higher concentrations of CFC-11 measured in CDW ( $> 0.2 \text{ pmol/kg}$ ) as compared to NADW also reveal the mixing with recently ventilated waters. Significant CFC-11 concentrations were also observed below 4000 m in the Agulhas-Natal basins ( $> 0.2 \text{ pmol/kg}$ ) and Weddell-Enderby basins ( $> 0.25 \text{ pmol/kg}$ ), as well as along the Antarctic slope (up to  $1 \text{ pmol/kg}$ ). These cores of CFC-rich waters identify Antarctic Bottom Water (AABW) formed at several places around Antarctica [e.g., Mantisi *et al.*, 1991; Archambeau *et al.*, 1998; Meredith *et al.*, 2001; Orsi *et al.*, 2002].

[9] According to Rintoul *et al.* [2001], CDW is a composite of deep waters flowing from the Indian, Atlantic and Pacific basins that eventually mix with younger waters of local origin (e.g., Weddell Deep Water, Winter Water, Ice Shelf Water). This mixing produces recently ventilated waters (Modified-CDW) whose injection into middepth layers contributes to the ventilation of the deep Southern Ocean [Orsi *et al.*, 2002]. The formation process of AABW also involves Winter Water, Ice Shelf Water and deep waters of local origin such as Weddell Deep Water [e.g., Gordon, 1971; Gill, 1973; Wong *et al.*, 1998]. Relatively high levels

of CFCs measured in AABW indicate that this water was formed in the second half of the 20th century when CFCs were introduced in the atmosphere. In the 1950s, when CFCs started to increase in the atmosphere, the atmospheric CO<sub>2</sub> was already increased by 30 ppm (1/3 of the excess CO<sub>2</sub> observed today). As a consequence, one might expect the clear CFC signal detected along the Antarctic slope to be associated with a significant accumulation of anthropogenic CO<sub>2</sub>.

## 4. Back-Calculation Technique

### 4.1. Formulation of Anthropogenic CO<sub>2</sub>

#### 4.1.1. Principle of the Method

[10] Anthropogenic CO<sub>2</sub> ( $C^{\text{ant}}$ ) is separated from the “natural” DIC following the back-calculation technique described in Körtzinger *et al.* [1998]. This method is based on the calculation of the initial or preformed DIC concentration ( $C^0$ ). When a water mass has been formed, it lost contact with the atmosphere with a preformed DIC concentration relative to the time of its formation ( $C^{0,\text{form}}$ ). The amount of  $C^{\text{ant}}$  accumulated within this water mass is the difference between  $C^{0,\text{form}}$  and the preindustrial preformed DIC ( $C^{0,\text{PI}}$ ). Along their way to the ocean interior, water masses are supplied with DIC regenerated through biological processes (organic carbon remineralization and carbonate dissolution). Preformed DIC at the time of water mass formation ( $C^{0,\text{form}}$ ) is estimated by removing the biological contribution ( $C^{\text{bio}}$ ) from DIC concentrations measured in the water column ( $C^m = C^{0,\text{form}} + C^{\text{bio}}$ ). The following formulation is obtained for  $C^{\text{ant}}$ :

$$C^{\text{ant}} = C^m - C^{\text{bio}} - C^{0,\text{PI}}. \quad (1)$$



It is therefore possible to obtain  $C^{\text{ant}}$  from DIC measurements if we can estimate  $C^{\text{bio}}$  and  $C^{0,\text{PI}}$ .

#### 4.1.2. Biological Contribution ( $C^{\text{bio}}$ )

[11] According to *Brewer* [1978] and *Chen and Millero* [1979], the amount of carbon regenerated through organic carbon remineralization and carbonate dissolution can be deduced from the change in alkalinity ( $\Delta\text{TA}$ ) and oxygen ( $\Delta\text{O}_2$ ) by using the Redfield ratios, as follows:

$$C^{\text{bio}} = 0.5\Delta\text{TA} - (r_{\text{C/O}} + 0.5r_{\text{N/O}})\Delta\text{O}_2. \quad (2)$$

$\Delta\text{TA}$  is an increase in alkalinity defined as the difference between alkalinity measured in the water column and preformed alkalinity ( $\Delta\text{TA} = \text{TA}^m - \text{TA}^0$ ). Apparent oxygen utilization (AOU) can be used for  $\Delta\text{O}_2$  in regions where surface oxygen is close to equilibrium with the atmosphere. AOU is the difference between oxygen saturation (calculated after *Benson and Krause* [1980]) and measured oxygen ( $\text{AOU} = \text{O}_2^{\text{sat}} - \text{O}_2^m$ ). In the Southern Ocean, however, the use of AOU is not a reliable concept since significant oxygen deficiencies were observed in surface waters in regions where ice coverage limits the air-sea exchange of oxygen [*Ito et al.*, 2004]. Instead, we prefer to use the true oxygen utilization (TOU) defined as the difference between preformed and measured oxygen ( $\text{TOU} = \text{O}_2^0 - \text{O}_2^m$ ). In our study we used the ratios  $r_{\text{C/O}} = 117/-170$  and  $r_{\text{N/O}} = 16/-170$  given by *Anderson and Sarmiento* [1994], which are the most commonly used for estimating  $C^{\text{bio}}$  [e.g., *Gruber et al.*, 1996; *Sabine et al.*, 1999; *Ríos et al.*, 2003]. The coefficient assigned to TOU calculated from these ratios is 0.73, giving the following formulation:

$$C^{\text{bio}} = 0.5(\text{TA}^m - \text{TA}^0) + 0.73(\text{O}_2^0 - \text{O}_2^m). \quad (3)$$

Parameterizations used for preformed alkalinity ( $\text{TA}^0$ ) and preformed oxygen ( $\text{O}_2^0$ ) are given in section 4.2.

#### 4.1.3. Preindustrial Preformed Dissolved Inorganic Carbon (DIC) ( $C^{0,\text{PI}}$ )

[12] One way to estimate the preindustrial preformed DIC ( $C^{0,\text{PI}}$ ) is to use a water mass formed before the industrial era as a reference. The preformed DIC calculated within this particular water mass ( $[C^{0,\text{form}}]_{\text{REF}} = [C^m]_{\text{REF}} - [C^{\text{bio}}]_{\text{REF}}$ ) is an estimation of  $C^{0,\text{PI}}$  in the formation region of the reference water. In order to estimate  $C^{0,\text{PI}}$  in any region we must include a term accounting for regional differences ( $\Delta C^0$ ):

$$C^{0,\text{PI}} = [C^m]_{\text{REF}} - [C^{\text{bio}}]_{\text{REF}} + \Delta C^0. \quad (4)$$

$\Delta C^0$  is the difference between  $C^0$  in any region and  $C^0$  in the formation region of the reference water. We assume that this difference has remained constant since the preindustrial era and calculate  $\Delta C^0$  using the preformed DIC concentrations currently observed ( $\Delta C^0 = C^{0,\text{obs}} - [C^{0,\text{obs}}]_{\text{REF}}$ ). The following formulation is obtained for  $C^{0,\text{PI}}$ :

$$C^{0,\text{PI}} = [C^m]_{\text{REF}} - [C^{\text{bio}}]_{\text{REF}} + C^{0,\text{obs}} - [C^{0,\text{obs}}]_{\text{REF}}. \quad (5)$$

Combining equations (1) and (5) gives the following formulation for  $C^{\text{ant}}$ :

$$C^{\text{ant}} = C^m - C^{\text{bio}} - C^{0,\text{obs}} - ([C^m]_{\text{REF}} - [C^{\text{bio}}]_{\text{REF}} - [C^{0,\text{obs}}]_{\text{REF}}). \quad (6)$$

$C^m$  is the DIC measured in the water column,  $C^{\text{bio}}$  is the regenerated DIC calculated from equation (3) and  $C^{0,\text{obs}}$  is the contemporary preformed DIC estimated using parameterizations given in section 4.2.1. The other three terms constitute the reference ( $\Delta C^{0,\text{REF}}$ ):  $[C^m]_{\text{REF}}$  is the DIC measured in the reference water,  $[C^{\text{bio}}]_{\text{REF}}$  is the regenerated DIC calculated in the reference water and  $[C^{0,\text{obs}}]_{\text{REF}}$  is the preformed DIC currently observed in the formation region of the reference water. Calculation of the reference is detailed in section 4.2.3.

## 4.2. Parameterizations

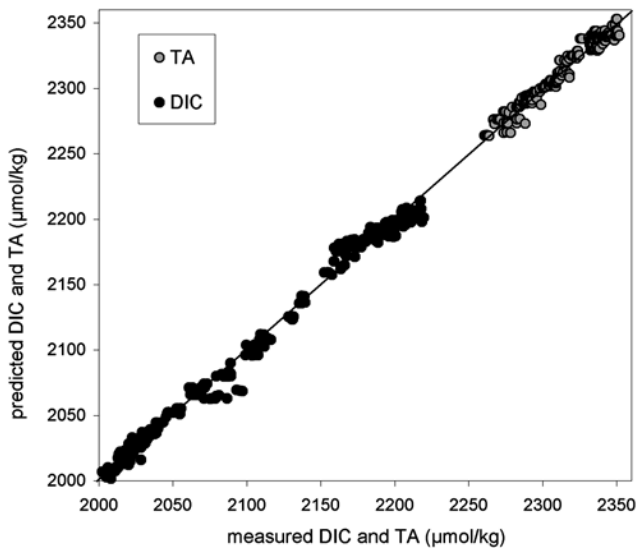
### 4.2.1. Preformed DIC and Alkalinity

[13] Numerous parameterizations for preformed DIC and alkalinity are proposed in the literature. At a regional scale, surface DIC and alkalinity normalized to a constant salinity can be expressed as a function of the temperature only [e.g., *Poisson and Chen*, 1987; *Körtzinger et al.*, 1998; *Millero et al.*, 1998]. However, for large coverage data sets a better prediction is obtained when introducing other tracers such as salinity or nutrients [e.g., *Gruber et al.*, 1996; *Sabine et al.*, 1999; *Lee et al.*, 2000; *Ríos et al.*, 2003]. In this study, surface DIC and alkalinity are computed as a function of temperature ( $\theta$ ), salinity ( $S$ ) and the conservative tracer PO [*Broecker*, 1974]. We used data collected after 1990 in the South Atlantic and south Indian Oceans during WOCE and Océan Indien Service d'Observation (OISO) cruises [*WOCE Data Products Committee*, 2002; *Jabaud-Jan et al.*, 2004; *N. Metzl et al.*, Summer and winter air-sea CO<sub>2</sub> fluxes in the Southern Ocean, submitted to *Deep Sea Research*, 2004]. To avoid a potential systematic error in the predictions due to the seasonality of DIC and alkalinity [*Chen and Pytkowicz*, 1979], the data set was restricted to winter and early spring measurements since most water masses are formed during this period. The ratio  $\text{O}_2/P = -170$  given by *Anderson and Sarmiento* [1994] is used to calculate PO ( $\text{PO} = \text{O}_2 - (-170) \text{PO}_4$ ). Note that when phosphate data are not available PO is calculated from nitrate ( $\text{PO} = \text{O}_2 - (-170/16) \text{NO}_3$ ). The following regressions were obtained in surface waters (0–50 m) for temperatures below 21°C (Figure 3):

$$C^{0,\text{obs}} = -0.0439\text{PO} + 42.790S - 12.0190 + 739.83, \quad r^2 = 0.99 \quad (7)$$

$$\text{TA}^0 = 0.0685\text{PO} + 59.787S - 1.4480 + 217.15, \quad r^2 = 0.96. \quad (8)$$

The standard deviation of the prediction is  $\pm 6.3 \mu\text{mol/kg}$  for  $C^{0,\text{obs}}$  ( $n = 428$ ) and  $\pm 5.5 \mu\text{mol/kg}$  for  $\text{TA}^0$  ( $n = 243$ ). In the mixed layer DIC and alkalinity vary seasonally and equations (7) and (8) (winter relationships) should not be used to deduce preformed concentrations for summer. In the subantarctic zone the mixed layer can reach 500 m during winter, when mode waters are formed [*Metzl et al.*, 1999], but it is less than 200 m at higher latitudes [*Kara et al.*, 2003]. Consequently, we will disregard all estimates of  $C^{0,\text{obs}}$  and  $\text{TA}^0$  (and consequently  $C^{\text{ant}}$ ) calculated above 500 m north of the Subantarctic Front (46°S) and above 200 m in the south.



**Figure 3.** Plot of predicted DIC and alkalinity (TA) against measurements for winter and early spring in surface waters (0–50 m). Data are from the WOCE and Océan Indien Service d’Observation (OISO) cruises conducted in the South Atlantic and Indian Oceans. DIC and TA are predicted from regressions given in section 4.2.1 (equations (7) and (8)). The line is predicted = measured.

#### 4.2.2. Preformed Oxygen

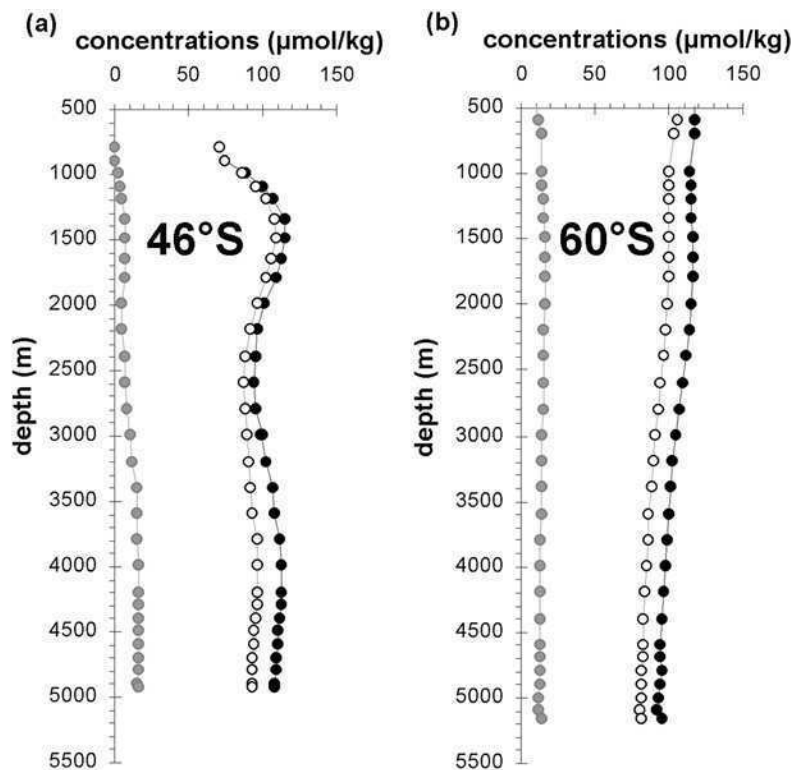
[14] In most regions of the world ocean surface oxygen concentration is close to equilibrium with the atmosphere at the time of water mass formation, usually in winter. In that case AOU can be used in the formulation of the biological

contribution (equation (2)). In ice-covered region, the surface oxygen content can significantly deviate from equilibrium with the atmosphere due to the slow down of air-sea exchanges. In the Southern Ocean, a systematic oxygen undersaturation is observed in ice-covered surface waters due to the upwelling of deep waters depleted in oxygen. Consequently, the use of AOU for water masses formed in these particular regions (Antarctic deep and bottom waters) would result in an overestimation of the regenerated carbon ( $C^{\text{bio}}$ ). Note that along the CIVA-2 transect, oxygen utilization ranges from about 50 to 150  $\mu\text{mol/kg}$ , whereas  $\Delta\text{TA}$  remains relatively low ( $<30 \mu\text{mol/kg}$ ), suggesting that most of the regenerated carbon comes from respiration (Figure 4). The error made on  $C^{\text{bio}}$  (and consequently on  $C^{\text{ant}}$ ) when inferred from AOU could be as large as 40  $\mu\text{mol/kg}$  when oxygen depletion reaches 50  $\mu\text{mol/kg}$  as reported by *Poisson and Chen* [1987] in the winter water of the Weddell Sea.

[15] In this study we performed two different calculations in order to evaluate the sensitivity of the back-calculation method to the degree of oxygen saturation in surface waters. First, we calculated  $C^{\text{ant}}$  assuming that surface waters are in equilibrium with the atmosphere ( $\text{O}_2^0 = \text{O}_2^{\text{sat}}$ ). This result was then compared with the distribution of  $C^{\text{ant}}$  obtained when accounting for oxygen disequilibrium in ice-covered surface waters. For this purpose we used the following parameterization for preformed oxygen ( $\text{O}_2^0$ ):

$$\text{O}_2^0 = \text{O}_2^{\text{sat}} - \alpha k \text{O}_2^{\text{sat}}, \quad (9)$$

where  $k$  is the mixing ratio of ice-covered surface waters determined using a multiple end-member mixing model (model detailed in Appendix A) and  $\alpha$  is the degree of



**Figure 4.** Examples of vertical profiles of  $C^{\text{bio}}$  (filled circles),  $0.5 \Delta\text{TA}$  (shaded circles), and  $0.73 \text{TOU}$  (open circles) obtained along 30°E (a) in the subantarctic zone and (b) in the Antarctic zone.

oxygen undersaturation in ice-covered surface waters. In the first calculation,  $\alpha$  is set equal to zero ( $O_2^0 = O_2^{\text{sat}}$ ). In the second calculation, we chose the mean value  $\alpha = 12\%$  calculated by *Anderson et al.* [1991] in ice shelf waters of the Weddell Sea. This number is in good agreement with the oxygen depletion observed by *Poisson and Chen* [1987] in the winter water (about 15%) as well as with observations collected farther east in Prydz Bay (70°E) by *Gibson and Trull* [1999] who reported between 10 and 20% oxygen undersaturation in surface waters covered with ice.

#### 4.2.3. Reference Water

[16] The reference water, that contains a priori no anthropogenic CO<sub>2</sub>, has to be an old water formed before the preindustrial era. In the Southern Hemisphere, the oldest waters are deep inflows originating from the Northern Hemisphere. These deep waters, which enter the Southern Ocean from the three main basins, should not have been in contact with the atmosphere since the beginning of the industrial era. We have chosen to take our reference in the North Atlantic Deep Water (NADW) that enters the Indian Ocean south of Africa. This choice is consistent with the distribution of  $C^{\text{ant}}$  obtained in the eastern South Atlantic by *Ríos et al.* [2003] showing  $C^{\text{ant}}$  concentrations below the detection limit in NADW.

[17] Along the CIVA-2 section, CFC-free cores of NADW were detected around 3000 m in the Agulhas-Natal Basin (Figure 2c). Calculation of the DIC regenerated within NADW ( $[C^{\text{bio}}]_{\text{REF}}$ ) is based on the assumption that North Atlantic surface waters are in equilibrium with the atmosphere ( $[O_2]_{\text{REF}} = [O_2^{\text{sat}}]_{\text{REF}}$ ). DIC and alkalinity regressions calculated from southern data (equations (7) and (8)) should not hold for NADW since it was formed in the North Atlantic. Instead, preformed DIC and alkalinity in NADW ( $[C^{0,\text{obs}}]_{\text{REF}}$  and  $[TA^0]_{\text{REF}}$ ) were predicted using regressions calculated from winter data collected north of 45°N in the North Atlantic [*WOCE Data Products Committee*, 2002]:

$$[C^{0,\text{obs}}]_{\text{REF}} = 70.325S - 10.725\theta - 270.63, \quad r^2 = 0.76 \quad (10)$$

$$[TA^0]_{\text{REF}} = 36.9614S + 2.527\theta + 996.71, \quad r^2 = 0.95. \quad (11)$$

The standard deviation of the prediction is  $\pm 9.1 \mu\text{mol/kg}$  for  $C^{0,\text{obs}}$  ( $n = 206$ ) and  $\pm 8.1 \mu\text{mol/kg}$  for  $TA^0$  ( $n = 55$ ). NADW was identified along the CIVA-2 section using the multiple end-member mixing model described in Appendix A: equations (10) and (11) were employed where the mixing ratio of eastern NADW exceed 50%.

[18] The reference ( $\Delta C^{0,\text{REF}} = [C^m]_{\text{REF}} - [C^{\text{bio}}]_{\text{REF}} - [C^{0,\text{obs}}]_{\text{REF}}$ ) is calculated in the cores of NADW detected along the CIVA-2 section. We obtained a mean value of  $-51 \pm 3 \mu\text{mol/kg}$  from the 76 samples where the mixing ratio of NADW exceed 50%. The absolute value of  $\Delta C^{0,\text{REF}}$  correspond to the amount of  $C^{\text{ant}}$  accumulated in water masses that are currently formed in the North Atlantic. *Körtzinger et al.* [1998, 1999] calculated  $\Delta C^{0,\text{REF}}$  in bottom waters originating from the Southern Hemisphere (AABW) in order to estimate  $C^{\text{ant}}$  in the North Atlantic. They

obtained a mean value of  $-62.7 \mu\text{mol/kg}$  for the latitude range 40°–50°N and  $-55 \mu\text{mol/kg}$  north of 50°N. These numbers can be compared with an estimation of the preformed DIC increase since the preindustrial era ( $\Delta\text{DIC}$ ) as deduced from the atmospheric  $p\text{CO}_2$  increase ( $\Delta p\text{CO}_2$ ) with the use of the Revelle factor ( $R$ ):

$$\Delta p\text{CO}_2 / \Delta\text{DIC} = R(280 \mu\text{atm} / 2000 \mu\text{mol/kg}), \quad (12)$$

where 280  $\mu\text{atm}$  and 2000  $\mu\text{mol/kg}$  are the preindustrial values for  $p\text{CO}_2$  and preformed DIC respectively [*Körtzinger et al.*, 1998]. Taking an atmospheric  $p\text{CO}_2$  level of 360  $\mu\text{atm}$  for the 1990s ( $\Delta p\text{CO}_2 = 80 \mu\text{atm}$ ) and  $R$  ranging from 9 to 12,  $\Delta\text{DIC}$  range between 47 and 64  $\mu\text{mol/kg}$ . A mean value of 50  $\mu\text{mol/kg}$  is obtained when using the mean Revelle factor 11.4 calculated from observations collected in the North Atlantic Ocean [*Takahashi et al.*, 1993]. These numbers compare well with the absolute value of  $\Delta C^{0,\text{REF}}$  calculated for both NADW in the Southern Hemisphere and AABW in the North Atlantic.

#### 4.3. Error Assessment

[19] All data-based methods currently used to estimate the storage of anthropogenic CO<sub>2</sub> in the ocean are based on a strong hypothesis about long-term ocean variability. Here we must assume that ocean dynamics, biological activity, as well as air-sea interactions do not change significantly on decadal to centennial timescales. Regional observations on multidecadal timescales have given some evidences that the ocean did not operate at a steady state, e.g., changes in salinity, temperature or oxygen [*Wong et al.*, 1999; *Levitius et al.*, 2000; *Andreev and Watanabe*, 2002; *Gille*, 2002; *Matear et al.*, 2000]. However, large uncertainties are still associated with the long-term variability of ocean processes and the error we make on  $C^{\text{ant}}$  estimates when assuming the steady state may not be significant if only small changes have occurred in the last centuries.

##### 4.3.1. Systematic Errors

[20] The back-calculation technique described above is built on simplified biogeochemical concepts that can lead to potentially large errors on  $C^{\text{ant}}$  estimates. The error made on  $C^{\text{bio}}$  (and consequently on  $C^{\text{ant}}$ ) when inferred from AOU could be large in Antarctic deep and bottom waters and it is therefore crucial to account for surface oxygen disequilibrium when resolving the distribution of  $C^{\text{ant}}$  in the Southern Ocean (see section 4.2.2.). A second source of systematic error in the formulation of  $C^{\text{bio}}$  (equation (2)) lies in the choice of the Redfield ratios. Several revised ratios are proposed in the literature [e.g., *Takahashi et al.*, 1985; *Anderson and Sarmiento*, 1994; *Körtzinger*, 2001]. The coefficient associated with oxygen utilization ranges from 0.73 to 0.86 when calculated from these different ratios. In this study we used the lower limit (0.73) calculated from the ratios given by *Anderson and Sarmiento* [1994]. However, using the upper limit (0.86) results in a maximum difference on  $C^{\text{ant}}$  estimates of 10  $\mu\text{mol/kg}$  at intermediate depths (1500–2000 m) and less than 5  $\mu\text{mol/kg}$  in deep and bottom waters [see also *Sabine and Feely*, 2001, Figure 6].

##### 4.3.2. Random Errors

[21] The method is also subjected to random errors from measurements: DIC ( $\pm 1.9 \mu\text{mol/kg}$ ), TA ( $\pm 1.9 \mu\text{mol/kg}$ ) and



O<sub>2</sub> ( $\pm 0.3$   $\mu\text{mol/kg}$ ) and from estimations of  $C^{0,\text{obs}}$ ,  $\text{TA}^0$ ,  $\text{O}_2^{\text{sat}}$  and  $\Delta C^{0,\text{REF}}$ . Errors associated with  $C^{0,\text{obs}}$  and  $\text{TA}^0$  are the standard deviations of the regressions in equations (7) and (8). The error assigned to  $\text{O}_2^{\text{sat}}$  ( $\pm 4.6$   $\mu\text{mol/kg}$ ) was estimated by comparing  $\text{O}_2^{\text{sat}}$  estimates with oxygen measurements in the surface layer. Note that we excluded all samples collected south of 60°S (oxygen undersaturation  $\alpha > 10\%$ ) because the issue of highly undersaturated waters is regarded as a potential systematic error. The standard deviation of  $\Delta C^{0,\text{REF}}$  ( $\pm 3$   $\mu\text{mol/kg}$ ) is used to estimate the random error. Note that  $\Delta C^{0,\text{REF}}$  is also subjected to a potential systematic error due to the choice of the reference water (here NADW), but it cannot be estimated. The C/O<sub>2</sub> and N/O<sub>2</sub> ratios also are entitled to both random and systematic errors. Here we consider the random errors of  $\pm 0.092$  and  $\pm 0.0081$  obtained by propagating uncertainties given by *Anderson and Sarmiento* [1994].

[22] The overall random error associated with the calculation of  $C^{\text{ant}}$  was estimated following the method used by *Gruber et al.* [1996]. We calculated a statistical overall error on  $C^{\text{ant}}$  estimates ranging from 10  $\mu\text{mol/kg}$  (in waters where oxygen utilization is low) to 17  $\mu\text{mol/kg}$  (in waters where oxygen utilization is maximum). However, this range represents an upper limit. Using a model of random error propagation we estimated the mean uncertainty on  $C^{\text{ant}}$  estimates to range from 3 to 6  $\mu\text{mol/kg}$ , depending on oxygen utilization. Because most anthropogenic CO<sub>2</sub> will be found in young waters where oxygen utilization is relatively low, it is reasonable to consider a mean uncertainty of 5  $\mu\text{mol/kg}$  attached to random errors.

## 5. Results

### 5.1. Distribution of Anthropogenic CO<sub>2</sub>

[23] Two calculations are performed in order to highlight the uncertainty associated with estimates of oxygen utilization. In the first calculation, surface waters are assumed to be in equilibrium with the atmosphere ( $\alpha = 0$  in equation (9)). The distribution of  $C^{\text{ant}}$  obtained along 30°E is presented in Figure 5a. Strong vertical gradients of  $C^{\text{ant}}$  are observed in subsurface and intermediate waters where concentrations range from 10 to 60  $\mu\text{mol/kg}$ . North of the Subtropical Front (42°S) the distribution of  $C^{\text{ant}}$  follows the eddy and meandering structures generated by the Agulhas Return Current down to 2000 m. The deepest penetration of  $C^{\text{ant}}$  occurs around 35°–40°S and is associated with the spreading of intermediate and mode waters. South of the Polar Front (51°S), the penetration of  $C^{\text{ant}}$  is shallow likely because of a strong stratification of the water column due to the presence of the winter layer and the upwelling of old deep waters. Minimum concentrations of  $C^{\text{ant}}$  are found in deep waters, with values below the detection limit in NADW and between 5 and 10  $\mu\text{mol/kg}$  in CDW. In AABW, concentrations of  $C^{\text{ant}}$  are higher than in the overlying deep waters. North of the Indian-Atlantic Ridge,  $C^{\text{ant}}$  concentrations in bottom waters are low (5–6  $\mu\text{mol/kg}$ ). South of the ridge, two cores with high  $C^{\text{ant}}$  concentrations are detected in agreement with CFC data. One core localized between 55°S and 60°S (8–10  $\mu\text{mol/kg}$ ) would originate from the Weddell Sea, while the other one, detected around 3000 m along the continental slope (10–12  $\mu\text{mol/kg}$ ), would correspond to AABW formed east

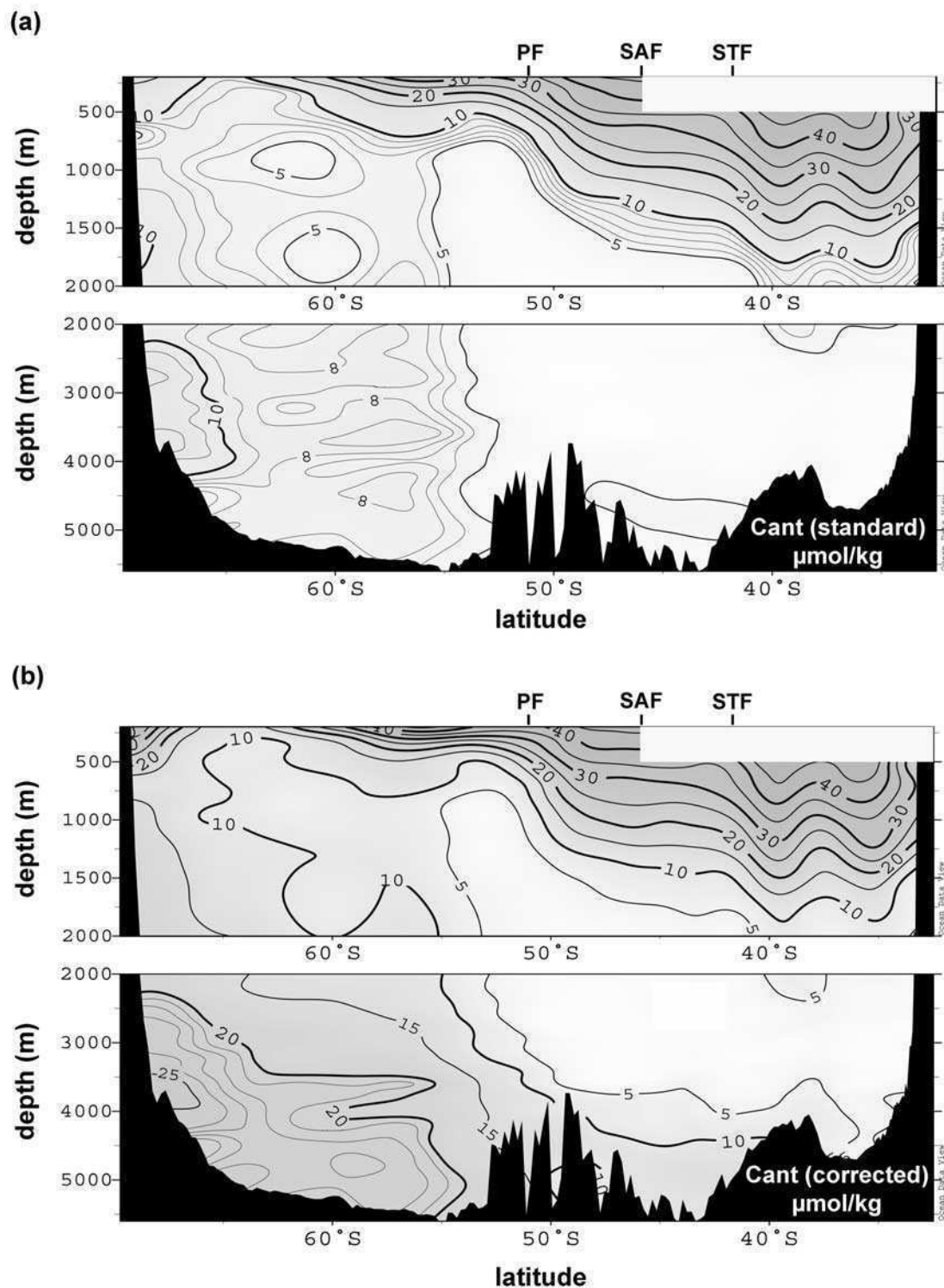
of the section, probably in Prydz Bay [*Schodlok et al.*, 2001].

[24] As discussed before, deep and bottom layers of the Southern Ocean are ventilated through the spreading of dense waters formed at several places around Antarctica, in region where surface oxygen concentrations are well below the saturation level due to ice coverage. When assuming oxygen equilibrium in surface waters we overestimate the oxygen utilization in CDW and AABW, and consequently underestimate  $C^{\text{ant}}$  concentrations. In the second calculation, we assume a mean oxygen undersaturation  $\alpha = 12\%$  in surface waters covered with ice (equation (9)). The new estimates of  $C^{\text{ant}}$  are presented in Figure 5b. North of 50°S estimates of  $C^{\text{ant}}$  are similar, except in AABW (below 4000 m) where  $C^{\text{ant}}$  concentrations are higher in the second calculation. The correction decreases  $C^{\text{bio}}$  (by decreasing oxygen utilization) in water masses ventilated from the south, leading to higher  $C^{\text{ant}}$  concentrations: in CDW and AABW, corrected estimates of  $C^{\text{ant}}$  are two to three times higher than in the initial calculation.

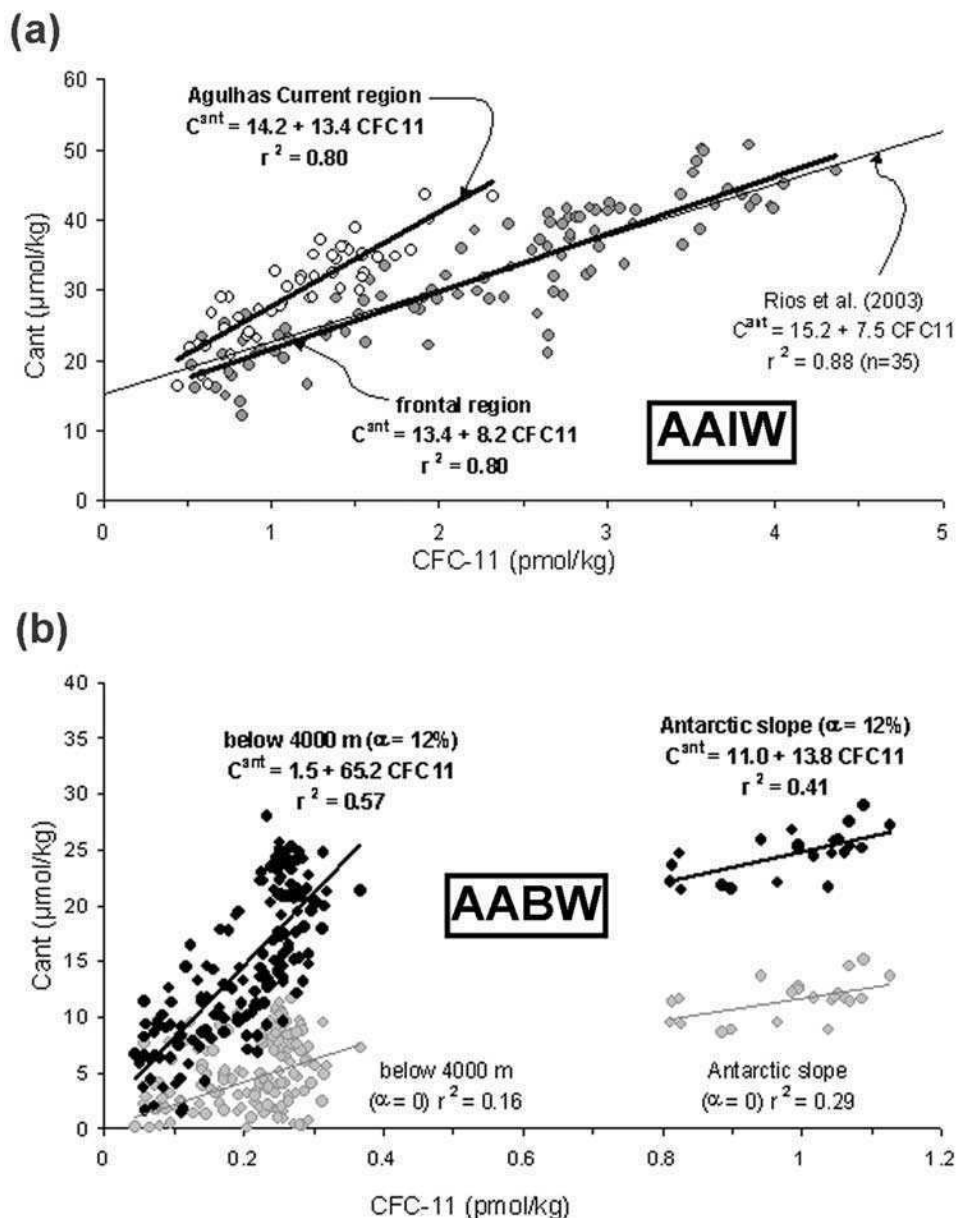
### 5.2. Comparison With CFCs

[25] Although transient tracers are not used in the back-calculation method described above, a good agreement is obtained between the distribution of CFC-11 (Figure 2c) and the distribution of  $C^{\text{ant}}$  (Figure 5). In the subtropical/subantarctic region, a deep penetration of CFC-11 and  $C^{\text{ant}}$  occurs down to 2000 m, whereas south of 50°S the strong stratification of the water column limits the tracers penetration. High  $C^{\text{ant}}$  concentrations estimated in CDW and AABW are supported by significant CFC-11 concentrations ( $> 0.2$  pmol/kg) which undoubtedly reveal the mixing with recently ventilated waters. Particularly high concentrations of CFC-11 were measured in AABW flowing along the Antarctic slope ( $> 1$  pmol/kg), where estimates of  $C^{\text{ant}}$  are up to 25  $\mu\text{mol/kg}$  (Figure 5b). However, in the core of AABW originating from the Weddell Sea, slightly lower values of  $C^{\text{ant}}$  (22–23  $\mu\text{mol/kg}$ ) are associated with much lower CFC-11 concentrations (0.25–0.3 pmol/kg).

[26] We investigate further the similarities and differences observed between CFC-11 data and  $C^{\text{ant}}$  estimates by focusing on Antarctic Intermediate Water (AAIW) and AABW (Figure 6). These two water masses formed in the Southern Ocean are young enough to carry a significant amount of both tracers. In the salinity minimum layer which characterizes AAIW, two different relationships are found (Figure 6a). In the frontal region, the  $C^{\text{ant}}$ /CFC-11 relationship is very close to that reported by *Ríos et al.* [2003] using data collected in the eastern South Atlantic (WOCE line A14, 1995). In the Agulhas Current region, the slope of the regression line is higher, which probably reflects both an increased uptake of  $C^{\text{ant}}$  with higher surface temperature (Revelle factor) and mixing with surrounding waters. Two different trends in the  $C^{\text{ant}}$ /CFC-11 relationship are also found in AABW (Figure 6b). The slope of the regression line is lower when approaching the Antarctic slope, in AABW originating mainly from the eastern side of the section (e.g., Prydz Bay). By comparing the atmospheric histories of CFC-11 and CO<sub>2</sub> we expect that the theoretical  $C^{\text{ant}}$ /CFC-11 relationship showed a decrease in the slope of the regression line from the middle of the 20th century to the 1980s. This suggests that AABW detected along the Ant-



**Figure 5.** Distribution of anthropogenic CO<sub>2</sub> ( $C^{\text{ant}}$  in  $\mu\text{mol/kg}$ ) estimated along 30°E in the Southern Ocean (WOCE line I6, 1996).  $C^{\text{ant}}$  estimates are obtained using the back-calculation technique described by Körtzinger *et al.* [1998]. In Figure 5a we assume that surface oxygen is in equilibrium with the atmosphere ( $\alpha = 0$ ). Corrected estimates of  $C^{\text{ant}}$  in Figure 5b are obtained by accounting for oxygen undersaturation in surface waters covered with ice ( $\alpha = 12\%$ ).



**Figure 6.** Relationships obtained between measured CFC-11 and  $C^{\text{ant}}$  estimates along 30°E (WOCE line I6, 1996). (a) Data from the salinity minimum layer, which characterizes Antarctic Intermediate Water (AAIW) ( $S < 34.5$ ). Relationships observed in the Agulhas Current region (open circles) and in the frontal region (shaded circles) are compared with the relationship obtained by Ríos *et al.* [2003] in the eastern South Atlantic (thin line). (b) data from Antarctic Bottom Water (AABW) detected below 4000 m in the Agulhas-Natal and Weddell-Endebry basins ( $\sigma_\theta > 27.86$ ) and along the Antarctic slope (deep CFC-11  $> 0.8$  pmol/kg). Shaded circles show the relationships obtained when assuming surface oxygen equilibrium ( $\alpha = 0$ ). Filled circles show the relationships obtained when accounting for 12% oxygen undersaturation in ice-covered surface waters.

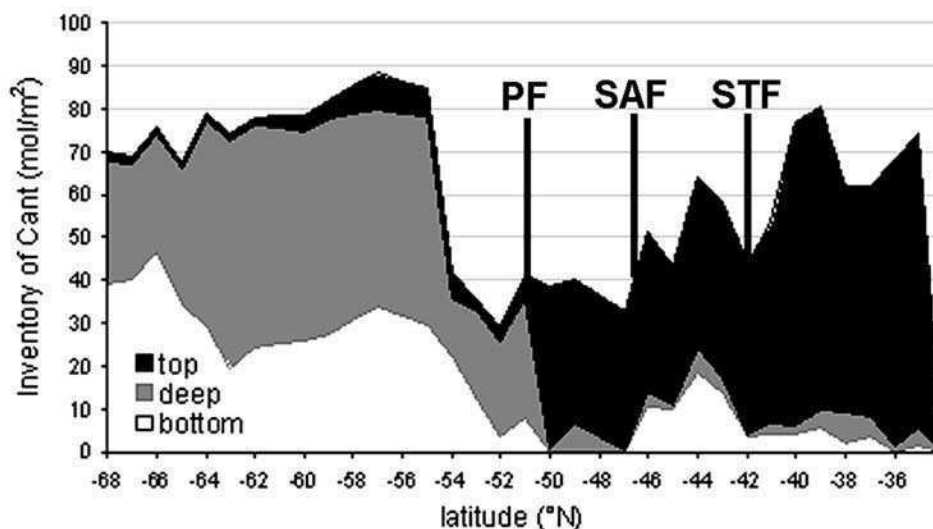
arctic slope could be younger than AABW of Weddell Sea origin found north of 65°S. In Figure 6b, we also compared the  $C^{\text{ant}}$ /CFC-11 relationships obtained with the two different calculations. It is interesting to note that relationships are rather poor when assuming oxygen equilibrium in surface waters. A much better correlation is obtained between the two tracers when accounting for oxygen disequilibrium in

ice-covered surface waters and we believe that  $C^{\text{ant}}$  estimates are more robust in that latter calculation.

### 5.3. Anthropogenic CO<sub>2</sub> Inventories

[27] Corrected estimates of  $C^{\text{ant}}$  presented in Figure 5b were used to evaluate  $C^{\text{ant}}$  inventories along 30°E in the Southern Ocean (Figure 7). Inventories were calculated at





**Figure 7.** Inventories of  $C^{\text{ant}}$  obtained along 30°E when accounting for oxygen undersaturation in ice-covered surface waters (WOCE line I6, 1996). The water column is partitioned into three layers: a top layer, including surface, mode, and intermediate waters ( $\sigma_\theta < 27.7$ ), a deep layer down to about 4000 m ( $\sigma_\theta = 27.7\text{--}27.86$ ), and a bottom layer ( $\sigma_\theta > 27.86$ ), also including the high-CFC waters detected along the Antarctic slope (deep CFC-11  $> 0.8$  pmol/kg).

each station by integrating  $C^{\text{ant}}$  concentrations from the surface down to the bottom (column inventories). In the surface layer, where the back-calculation technique is not reliable, we assumed constant  $C^{\text{ant}}$  concentrations and the value calculated at the bottom of the mixed layer (500 m north of 46°S and 200 m in the south) was extended up to the surface, which introduced a potential bias in surface estimates of  $C^{\text{ant}}$ . However,  $C^{\text{ant}}$  concentrations should be rather homogeneous in the mixed layer at least during winter and the mean error should not exceed 10  $\mu\text{mol/kg}$ . Integrating this error over 200–500 m results in a relatively small uncertainty on  $C^{\text{ant}}$  inventories: about 5  $\text{mol/m}^2$  north of 46°S and 2  $\text{mol/m}^2$  in the south, which represents less than 10% of the column inventories calculated in these regions.

[28] In order to evaluate the relative contribution of top, deep and bottom waters to the column inventory the water column is partitioned into three layers (Figure 7). North of 50°S, the storage of  $C^{\text{ant}}$  essentially occurs in mode and intermediate waters ( $\sigma_\theta < 27.7$ ). In the Agulhas Current region, column inventories range from 60 to 80  $\text{mol/m}^2$ . The maximum value of 80  $\text{mol/m}^2$  is found where the 27.7 isopycnal deepens down to 2000 m. In the frontal region, inventories of  $C^{\text{ant}}$  decrease down to 30–50  $\text{mol/m}^2$ , except between 42° and 46°S where a significant storage of  $C^{\text{ant}}$  also occurs in bottom waters (about 1/5 of the column inventory). South of the Polar Front (51°S), the water volume in the top layer is considerably reduced in the favor of upwelled deep waters. The contribution of the top layer to the column inventories almost drops to zero south of 51°S while the storage of  $C^{\text{ant}}$  in the deep layer rapidly increases up to 50  $\text{mol/m}^2$ . This sudden raise in the contribution of deep waters results from both a larger water volume and the influence of recently ventilated waters with high concentrations of  $C^{\text{ant}}$ . Note the good agreement between the increase in  $C^{\text{ant}}$  inventories occurring between 52°S and 54°S and the 0.2 pmol/kg isoline in the

distribution of CFC-11 near 53°S (Figure 2c). The storage of  $C^{\text{ant}}$  in bottom waters also increases rapidly between 52°S and 54°S to reach the mean value of 30  $\text{mol/m}^2$  in the latitude range 55°–65°S. At these latitudes, the storage of  $C^{\text{ant}}$  in bottom waters is lower than in the overlying deep waters (about one third of the column inventory against more than half in the deep layer). In contrast, when approaching the Antarctic continent, the storage of  $C^{\text{ant}}$  decreases down to about 30  $\text{mol/m}^2$  in the deep layer (due to the lower water volume) while it increases up to 40–45  $\text{mol/m}^2$  in the bottom layer (due to high  $C^{\text{ant}}$  concentrations along the slope). As a consequence, the column inventory of  $C^{\text{ant}}$  remains high and relatively constant throughout all the Antarctic zone (70–90  $\text{mol/m}^2$ ).

[29] Inventories of  $C^{\text{ant}}$  were also calculated using the initial distribution of  $C^{\text{ant}}$  obtained when assuming oxygen equilibrium ( $\alpha = 0$ ) and compared with inventories described above ( $\alpha = 12\%$ ) in Table 1. Correction of oxygen utilization only has an impact on water masses ventilated from the south ( $k > 0$  in equation (9)). Consequently, inventories of  $C^{\text{ant}}$  are similar north of 50°S, except between 42 and 46°S where no significant storage of  $C^{\text{ant}}$  was found in the bottom layer when assuming oxygen equilibrium. South of 50°S, the correction has a dramatic impact on  $C^{\text{ant}}$  inventories: when assuming a mean oxygen undersaturation of 12% in surface waters covered with ice  $C^{\text{ant}}$  inventories increase by a factor of 1.5 to 2 in the deep layer and by a factor of 2 to 3 in the bottom layer. This results in a doubling of the mean column inventory south of 50°S.

[30] Gruber *et al.* [1996] estimated the error on the total inventory to be about 20%, based on a signal-to-noise ratio of 10/50 for  $C^{\text{ant}}$  estimates. In this study, we estimated the error associated with  $C^{\text{ant}}$  concentrations to be about 5  $\mu\text{mol/kg}$  and maximum concentrations up to 50  $\mu\text{mol/kg}$  in subsurface waters, giving a signal-to-noise ratio of 10% for  $C^{\text{ant}}$  estimates. This translates into a maximum error of 9  $\text{mol/m}^2$  on  $C^{\text{ant}}$  inventories calculated in this region. When

**Table 1.** Mean Inventories of  $C^{\text{ant}}$  Estimated Along 30°E in the Southern Ocean (WOCE line I6, 1996) Using Two Different Methods ( $C^0$  and  $\Delta C^*$  Methods)<sup>a</sup>

	$C^0$ Method		$\Delta C^*$ Method	
	$\alpha = 0$	$\alpha = 12\%$	$\alpha = 0$	$\alpha = 12\%$
<i>Agulhas Current Region (34°–40°S)</i>				
Top layer	64	64	42	42
Deep layer	<5	<5	<5	<5
Bottom layer	<5	<5	<5	<5
<b>Total</b>	<b>68</b>	<b>70</b>	<b>44</b>	<b>46</b>
<i>Subantarctic Zone (42°–46°S)</i>				
Top layer	38	38	20	20
Deep layer	<5	<5	<5	<5
Bottom layer	<5	11	<5	7
<b>Total</b>	<b>43</b>	<b>52</b>	<b>22</b>	<b>29</b>
<i>Polar Front Zone (47°–51°S)</i>				
Top layer	27	28	11	12
Deep layer	<5	8	<5	5
Bottom layer	<5	<5	<5	<5
<b>Total</b>	<b>29</b>	<b>38</b>	<b>12</b>	<b>18</b>
<i>Weddell-Enderby Basin (55°–64°S)</i>				
Top layer	<5	<5	<5	<5
Deep layer	27	49	17	39
Bottom layer	10	28	6	23
<b>Total</b>	<b>40</b>	<b>80</b>	<b>25</b>	<b>65</b>
<i>Antarctic Slope (South of 65°S)</i>				
Top layer	<5	<5	<5	<5
Deep layer	16	29	11	24
Bottom layer	18	40	12	33
<b>Total</b>	<b>35</b>	<b>70</b>	<b>24</b>	<b>58</b>

<sup>a</sup> $C^{\text{ant}}$  inventories are in mol/m<sup>2</sup>. Two calculations are performed for each method. In the first calculation we assume that surface oxygen is in equilibrium with the atmosphere ( $\alpha = 0$ ). In the second calculation a mean oxygen undersaturation  $\alpha = 12\%$  was assumed in surface waters covered with ice. The water column is separated into three layers (top, deep, and bottom) using criteria given in Figure 7.

the uncertainty attached to  $C^{\text{ant}}$  inventories calculated in the surface layer is added (2–5 mol/m<sup>2</sup>), we obtain maximum errors <13 mol/m<sup>2</sup> north of 46°S and <11 mol/m<sup>2</sup> in the frontal and Antarctic regions.

## 6. Discussion

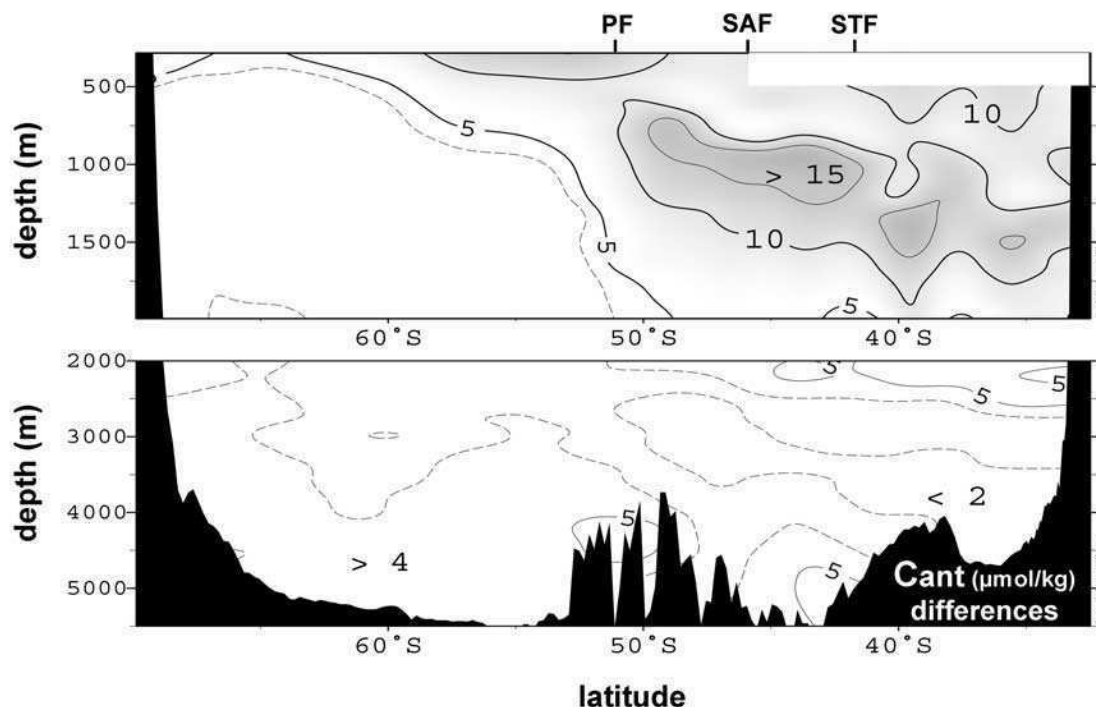
[31] North of the Polar Front, the most prominent feature is the deepening of  $C^{\text{ant}}$  isolines around 40°S which was also identified in the Atlantic, Indian and Pacific sectors from both data-based methods and models [e.g., Gruber, 1998; Sabine et al., 1999; Orr et al., 2001; Sabine et al., 2002]. The persistency of this structure with time, as well as its large spreading around Antarctica suggest that the process of intermediate and mode waters formation occurring in the frontal zone would play an important role in the pumping and transport of anthropogenic CO<sub>2</sub>:  $C^{\text{ant}}$  enters the Southern Ocean in the frontal region and is transported northward along isopycnal surfaces. Such dynamics explain the shift observed between maximum uptake of  $C^{\text{ant}}$  at high latitudes [Takahashi et al., 2002] and maximum storage of  $C^{\text{ant}}$  in midlatitude regions where intermediate and mode waters converge [e.g., Caldeira and Duffy, 2000; Orr et al., 2001; Wallace, 2001a].

[32] In the Antarctic zone, estimates of  $C^{\text{ant}}$  obtained in this study indicate that the entire water column has already

been invaded, suggesting that processes of dense water formation occurring around Antarctica are a major pathway for  $C^{\text{ant}}$  to penetrate deeply into the ocean interior. However, although this result is consistent with CFC-11 data collected around Antarctica (Figure 2c) [e.g., Orsi et al., 2002], contradictory results were obtained in previous data-based studies [e.g., Poisson and Chen, 1987; Sabine et al., 1999]. Poisson and Chen [1987] reported low estimates of  $C^{\text{ant}}$  in bottom waters flowing out of the Weddell Sea (6  $\mu\text{mol/kg}$  in 1981), whereas we obtained about 10  $\mu\text{mol/kg}$  in AABW originating from the Weddell Sea. These two results were obtained using the same biogeochemical concepts, but a major difference lies in the choice of the reference: in the calculation made by Poisson and Chen [1987] it is assumed that deep waters of the Weddell Sea are free from anthropogenic CO<sub>2</sub>, which is in contradiction with the distribution of CFCs observed during the 1980s in this region [Meredith et al., 2001]. This choice probably led the authors to underestimate  $C^{\text{ant}}$  concentrations in Weddell Sea Bottom Water. Sabine et al. [1999] used the  $\Delta C^*$  method developed by Gruber et al. [1996] to estimate  $C^{\text{ant}}$  concentrations in the Indian Ocean, including the southwestern region investigated here. The distribution of  $C^{\text{ant}}$  obtained with this method also exhibits a maximum storage between 30° and 40°S, but the magnitude of their estimates is systematically lower than ours. In deep and bottom waters, the  $\Delta C^*$  method did not permit to estimate a significant increase in  $C^{\text{ant}}$  concentration, leading the authors to conclude that  $C^{\text{ant}}$  concentrations should not exceed 10  $\mu\text{mol/kg}$  in the deep Southern Ocean. Wanninkhof et al. [1999] undertook a comparative study of different data-based methods in the North Atlantic Ocean by comparing  $C^{\text{ant}}$  estimates with CFC data. Their results show that the  $\Delta C^*$  method also failed in reproducing the deep penetration of  $C^{\text{ant}}$  in the North Atlantic, leading to the conclusion that this method may underestimate the penetration of  $C^{\text{ant}}$  in high latitude regions where dense water masses are formed. Using the initial back-calculation method (thereafter  $C^0$  method), Körtzinger et al. [1998] estimated significant concentrations of  $C^{\text{ant}}$  down to the bottom in the North Atlantic Ocean, in accordance with CFC data. It then appears that the  $C^0$  method may be more adapted to high latitudes regions as compared to the  $\Delta C^*$  method.

[33] In order to compare the two approaches along the same line, we applied the  $\Delta C^*$  method to the CIVA-2 data set using the same parameterizations as by Sabine et al. [1999]. As for the  $C^0$  method, two calculations were performed using either AOU or TOU to predict oxygen utilization. The difference in  $C^{\text{ant}}$  estimates obtained with the  $C^0$  and  $\Delta C^*$  methods is shown in Figure 8 (note that these differences remain the same whether AOU is corrected or not). Concentrations of  $C^{\text{ant}}$  obtained with the  $\Delta C^*$  method are lower everywhere along the section. The maximum difference (20  $\mu\text{mol/kg}$ ) is found around 1500 m, just below the salinity minimum layer. A better agreement is obtained in the core of the salinity minimum layer (AAIW) where estimates of  $C^{\text{ant}}$  are less than 10  $\mu\text{mol/kg}$  lower with the  $\Delta C^*$  method. In deep waters, the two methods lead to very similar results. Surprisingly, the difference in  $C^{\text{ant}}$  estimated in AABW is also small (between 4 and 6  $\mu\text{mol/kg}$ ). This implies that Sabine et al. [1999] would have detected a significant accumulation of  $C^{\text{ant}}$  in AABW





**Figure 8.** Differences of  $C^{\text{ant}}$  ( $\mu\text{mol/kg}$ ) estimated using the  $C^0$  method and the  $\Delta C^*$  method along  $30^\circ\text{E}$  in the Southern Ocean (WOCE line I6, 1996).

if they had used TOU instead of AOU in the formulation of regenerated DIC. The mean inventories of  $C^{\text{ant}}$  obtained with the  $\Delta C^*$  method using either AOU ( $\alpha = 0$ ) or TOU ( $\alpha = 12\%$ ) are compared in Table 1. As expected from Figure 8, column inventories are lower with the  $\Delta C^*$  method than with the  $C^0$  method (about  $10 \text{ mol/m}^2$  lower in the south and  $20 \text{ mol/m}^2$  lower in the north). It is also interesting to note that when using TOU instead of AOU column inventories of  $C^{\text{ant}}$  increase by about  $20 \text{ mol/m}^2$  for both methods.

[34] The  $\Delta C^*$  method is also based on equation (1) (back-calculation technique). The biological contribution (equation (2)) is estimated in the same manner by both methods, except for the parameterization of preformed alkalinity (see  $\text{TA}^0$  parameterization by Sabine *et al.* [1999]). However the two different parameterizations used for alkalinity lead to very similar results (differences in  $\text{TA}^0 < 6 \mu\text{mol/kg}$ ). Instead, differences in  $C^{\text{ant}}$  concentrations are attributed to the way  $C^{0,\text{PI}}$  is estimated. In the  $\Delta C^*$  approach,  $C^{0,\text{PI}}$  is derived from the knowledge of the atmospheric history of CO<sub>2</sub> and water mass ages:  $C^{0,\text{PI}}$  is the DIC concentration the water would have in equilibrium with a preindustrial atmosphere ( $p\text{CO}_2 = 280 \mu\text{atm}$ ) corrected for the fact that CO<sub>2</sub> in surface waters is rarely in full equilibrium with the atmosphere. The disequilibrium term ( $\Delta C^{\text{dis}}$ ) is determined along isopycnal surfaces by using transient tracers to obtain information on the time of water mass formation (water mass age). In Sabine *et al.* [1999], water mass ages were derived from CFC-12. The limitation of using CFCs as an analog for  $C^{\text{ant}}$  has been discussed by numerous authors [e.g., Wallace *et al.*, 1994; Broecker, 2001; Thomas and England, 2002; Mearns *et al.*, 2003]. Here, the main problem with the CFCs age method concerns water masses of intermediate age, i.e., water masses older than 40 years for which the CFCs age method is not straightforward, but

young enough to carry a substantial amount of CFCs, and consequently  $C^{\text{ant}}$  [Sabine *et al.*, 1999]. These waters lie just below the salinity minimum layer ( $\sigma_\theta = 27.3\text{--}27.5$ ) where we found the largest difference between the  $\Delta C^*$  and  $C^0$  methods (Figure 8). According to Sabine *et al.* [1999, p. 187], in these particular waters “the effect of using the  $\Delta C^*$  technique in waters that actually have anthropogenic CO<sub>2</sub> would be to overestimate the disequilibrium term and thus underestimate the anthropogenic CO<sub>2</sub>.” This implies that the maximum penetration depth of  $C^{\text{ant}}$  obtained with the  $\Delta C^*$  method is probably too shallow (about 1500 m in the Agulhas Current region). This is in good agreement with results obtained from the  $C^0$  method (penetration down to 2000 m). The other problem with the disequilibrium term ( $\Delta C^{\text{dis}}$ ) is that it is set to a constant value of  $-18.6 \mu\text{mol/kg}$  along deep isopycnal surfaces ( $\sigma_\theta > 27.8$ ). This mean value was estimated in waters where CFCs are below the detection limit, assuming that these waters are also free from anthropogenic CO<sub>2</sub> [Sabine *et al.*, 1999]. However, given that anthropogenic CO<sub>2</sub> was introduced in the atmosphere well before CFCs, this hypothesis may have led to overestimate the mean disequilibrium and, consequently, underestimate  $C^{\text{ant}}$  in Antarctic deep and bottom waters.

[35] Holfort *et al.* [1998] proposed a modification of the  $\Delta C^*$  method, using CCl<sub>4</sub> rather than CFCs in the calculation of air-sea CO<sub>2</sub> disequilibrium (see review by Wallace [2001b]). One of the advantages of using CCl<sub>4</sub> is that it was introduced in the atmosphere at the beginning of the 20th century and has therefore penetrated slightly deeper in the water column than CFCs [Wallace *et al.*, 1994].  $C^{\text{ant}}$  estimates obtained by Holfort *et al.* [1998] in the South Atlantic Ocean using CCl<sub>4</sub> are about  $5\text{--}15 \mu\text{mol/kg}$  higher than  $C^{\text{ant}}$  estimates obtained by Gruber [1998] in the same

region using CFCs. Comparison of the vertical profile of  $C^{\text{ant}}$  also shows that when using CCl<sub>4</sub> rather than CFCs, the penetration of  $C^{\text{ant}}$  is about 500 m deeper around 30°S (down to 2000 m). These results are consistent with our findings. The  $\Delta C^*$  method has been further improved in recent studies [e.g., Pérez *et al.*, 2002; Sabine *et al.*, 2002]. Along the WOCE line SR3 at the Indian-Pacific boundary (145°E), Sabine *et al.* [2002] obtained a deep penetration of  $C^{\text{ant}}$  at midlatitudes (1500–2000 m) and significant  $C^{\text{ant}}$  concentrations along the Antarctic slope ( $>10 \mu\text{mol/kg}$ ). This result is in good agreement with the study published by McNeil *et al.* [2001] who used a multivariate approach (multiparametric linear regression (MLR) method [Wallace and Johnson, 1994]) to compare observations collected in 1968 and 1996 at the Indian-Pacific boundary. They found that  $C^{\text{ant}}$  had increased by  $13 \pm 10 \mu\text{mol/kg}$  along the Antarctic slope over this 28 year period.

[36] In the Southern Ocean, large disagreements are found between inventories of  $C^{\text{ant}}$  calculated from current global ocean models. In the framework of the Ocean Carbon Model Intercomparison Project for example (OCMIP [Orr *et al.*, 2001]), inventories of  $C^{\text{ant}}$  calculated in the South Atlantic Ocean from four different models are higher in midlatitude than in high latitude regions: model inventories range from 15 to 50 mol/m<sup>2</sup> in the band 30°–50°S and from 10 to 45 mol/m<sup>2</sup> south of 50°S. Our results, together with previous data-based studies also show high inventories in the subtropical/subantarctic band: 20–70 mol/m<sup>2</sup> at the Indian-Atlantic boundary (this study), 20–40 mol/m<sup>2</sup> in the Indian sector [Sabine *et al.*, 1999] and up to 50 mol/m<sup>2</sup> and 65 mol/m<sup>2</sup> in the Atlantic sector (Gruber [1998] and Rios *et al.* [2003], respectively). In the Antarctic zone (south of 50°S), model results are within the range of data-based inventories obtained from the initial  $C^0$  and  $\Delta C^*$  methods: from 25 to 40 mol/m<sup>2</sup> along 30°E (this study), around 10 mol/m<sup>2</sup> in the Indian Ocean [Sabine *et al.*, 1999] and  $<20 \text{ mol/m}^2$  in the Atlantic Ocean [Gruber, 1998]. However, when both the  $C^0$  and  $\Delta C^*$  methods are corrected for oxygen undersaturation,  $C^{\text{ant}}$  inventories became much higher (from 58 to 80 mol/m<sup>2</sup>), suggesting that all four OCMIP models underestimate the storage of  $C^{\text{ant}}$  in the Southern Ocean.

## 7. Summary and Conclusions

[37] The distribution of anthropogenic CO<sub>2</sub> ( $C^{\text{ant}}$ ) was estimated along 30°E in the Southern Ocean using the preformed DIC ( $C^0$ ) method, a back-calculation technique previously used in the North Atlantic Ocean by Körtzinger *et al.* [1998]. A first calculation was performed by assuming that surface oxygen is in equilibrium with the atmosphere. In the second calculation, the oxygen utilization was corrected in order to take into consideration the large oxygen disequilibrium observed in surface waters covered with ice. These two results are then compared with  $C^{\text{ant}}$  estimated using the  $\Delta C^*$  method, a back-calculation technique developed by Gruber *et al.* [1996]. North of 50°S, both methods agree on a deep penetration of  $C^{\text{ant}}$  around 40°S associated with the formation and spreading of intermediate and mode waters. The distribution of  $C^{\text{ant}}$  obtained in this midlatitude region is in good agreement with  $C^{\text{ant}}$  estimates in the south Indian, Atlantic, and Pacific

Oceans (data-based methods and models). South of 50°S, significant  $C^{\text{ant}}$  concentrations were detected in Antarctic deep and bottom waters with both the  $C^0$  and  $\Delta C^*$  methods ( $>5 \mu\text{mol/kg}$ ). This result differs from previous data-based estimates of  $C^{\text{ant}}$  obtained in the Atlantic and Indian Ocean, but is in good agreement with CFC measurements.

[38] Evidences have been given that deep and bottom waters of the Southern Ocean are supplied with CFCs (and consequently  $C^{\text{ant}}$ ) through mixing processes associated with the formation of dense water masses (Modified-CDW and AABW). As pointed out by Chen [2001, p. 29], “the sinking of the dense cold water, undetected by Sabine *et al.* [1999], represents a unique process and should not be overlooked.” We reevaluated inventories of  $C^{\text{ant}}$  along 30°E and found that the contribution of M-CDW and AABW significantly raises the column inventories south of 50°S, with high-latitude waters storing as many  $C^{\text{ant}}$  as midlatitude waters. When oxygen disequilibrium in ice-covered surface waters is taken into consideration, column inventories double in Antarctic waters and the storage of  $C^{\text{ant}}$  becomes higher at high latitudes than at midlatitudes. This finding is opposed to what is usually obtained by ocean models. As a consequence, if the feature we obtained along 30°E is representative of other areas in the Southern Ocean, the global ocean budget of anthropogenic carbon could be much larger than what is currently estimated from ocean models. Recent results obtained at the Indian-Pacific boundary (WOCE line SR3) comfort the idea that a substantial amount of  $C^{\text{ant}}$  is being stored in the deep Southern Ocean. More studies including models/observations analysis are needed in order to reduce uncertainties attached to global inventories of  $C^{\text{ant}}$ , especially in the Southern Ocean.

## Appendix A

### A1. Mixing Model

[39] The multiple end-member mixing model used in this study is based on the optimum multiparametric (OMP) analysis first proposed by Tomczak [1981] and further developed in many studies [e.g., Mackas *et al.*, 1987; Tomczak and Large, 1989; Coatanoan *et al.*, 1999]. The OMP analysis is an inversion method that uses fields of observed properties in a particular region to determine the relative contribution (mixing ratios) of various source water masses in this region. For every individual sample the model solves a system of linear equations (tracer conservation) by minimizing residuals:

$$A_1x_1 + A_2x_2 + A_3x_3 + \dots - A_{\text{OBS}} = R_A,$$

$$B_1x_1 + B_2x_2 + B_3x_3 + \dots - B_{\text{OBS}} = R_B,$$

$$C_1x_1 + C_2x_2 + C_3x_3 + \dots - C_{\text{OBS}} = R_C.$$

$A, B, C, \dots$  are the ocean tracers used in the model (subscript numbers represent the source waters and OBS stands for tracer measurements). The unknowns ( $x$ ) are the mixing ratios of source waters 1, 2, 3... determined by minimizing

**Table A1.** Characteristics of the Six Source Water Types Used in the Mixing Model<sup>a</sup>

End-Members	Salinity	Theta, °C	O <sub>2</sub> , μmol/kg	PO, μmol/kg
NADW-E	34.86	2.30	235	508
NIDW	34.72	1.70	172	564
Indian Water	34.60	3.50	170	578
WDW/CDW	34.69	0.65	189	597
ISW/WW Weddell	34.60	-2.00	315	638
ISW/WW Prydz	34.60	-2.00	330	670

<sup>a</sup>The eastern North Atlantic Deep Water (NADW-E) and North Indian Deep Water (NIDW) are the deep outflow waters defined by Broecker *et al.* [1985], and Indian Water is the oxygen minimum/nutrients maximum layer described by Donohue and Toole [2003]. The southern source waters are Weddell/Circumpolar Deep Water (WDW/CDW), Ice Shelf Water (ISW), and Winter Water (WW) originating from either the Weddell Sea [Lindegren and Josefson, 1998; Hoppema *et al.*, 1995, 1999, 2002] or Prydz Bay [Middleton and Humphries, 1989; Wong *et al.*, 1998; Frew *et al.*, 1995; Gibson and Trull, 1999].

the residuals ( $R$ ) of tracers  $A, B, C, \dots$ . Two other constraints are added, stating that mixing ratios are positive numbers ( $x \geq 0$ ) and that no other source water contributes to the observed fields of tracers (mass conservation:  $\sum x = 1$ ).

[40] In the present study the mixing model was used for two purposes: (1) to determine the mixing ratio of ice-covered surface waters involved in the formation of Antarctic deep and bottom waters (equation (9)) and (2) to localize the cores of North Atlantic Deep Water (NADW) where northern relationships are used to predict preformed DIC and alkalinity (equations (10) and (11)). Six sources were found to be the most appropriate to elucidate those two points (Table A1). These sources are shown on the potential temperature versus salinity and PO plots in Figure A1. The OMP analysis was performed using the CIVA-2 data collected along 30°E in the Southern Ocean and source water masses indicated in Table A1. Results obtained from the OMP analysis are coherent with what is expected from the literature (the two results relevant to our study are shown in Figure A2).

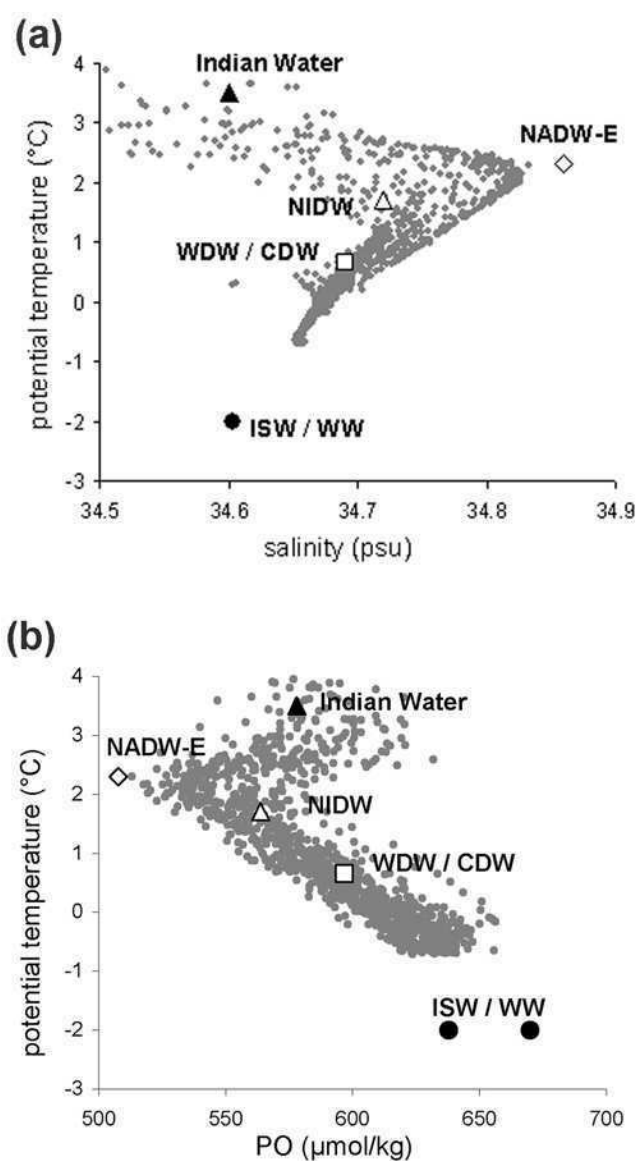
## A2. North Atlantic Deep Water

[41] Along 30°E, the North Atlantic component is localized north of 47°S between 2000 and 3500 m (NADW-E > 50%, Figure A2). This result, as well as distributions of the other source water masses defined in Table A1 (results not shown) are coherent with the deep water mass structure described by Donohue and Toole [2003] based on a near-synoptic survey of the southwest Indian Ocean. Along WOCE line I5W (32°S in the southwest Indian Ocean), they reported a pronounced salinity maximum lying between 2200 and 3200 m. This salinity maximum layer is identified as NADW flowing from the South Atlantic to the Agulhas-Natal Basin (WOCE line I5W). NADW signal is still well pronounced to the north in the Mozambique Basin (WOCE line I4 along 25°S). Donohue and Toole [2003] however noted a slight decrease of dissolved oxygen in NADW flowing to the north which they attribute to the mixing with the overlying oxygen minimum/nutrients maximum layer flowing to the south (Indian Water). In contrast, NADW signature decreases rapidly to the east in the Madagascar Basin (east of 45°E) in the favor of higher oxygen/lower nutrients deep waters flowing from the north Indian Ocean (NIDW) and from the Southern Ocean

(CDW). Below NADW, they also noted the presence of southern waters characterized by high levels of silicate (AABW).

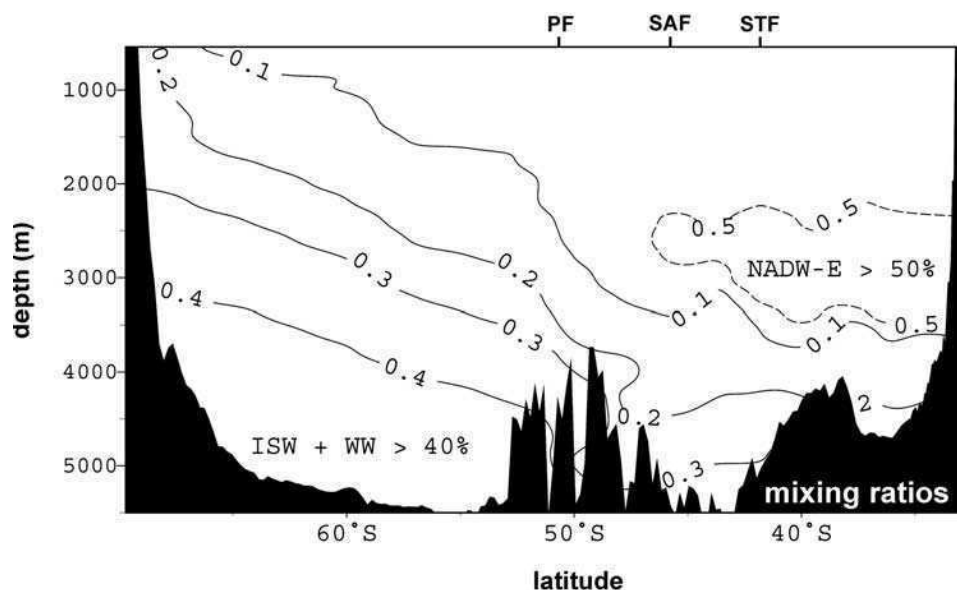
## A3. Ice-Covered Surface Waters

[42] The contribution of ice-covered (oxygen depleted) surface waters along 30°E determined from the OMP analysis is about 40–50% in bottom waters south of the ridge and <40% in bottom waters flowing north of the ridge and in Antarctic deep waters (Figure A2). Note that we did not differentiate between the Weddell Sea and Prydz Bay for the mixing ratio of ISW/WW presented in Figure A2 because the mean oxygen depletion under the ice is about the same in the two regions. When differentiating between the two formation regions (results not shown), we found



**Figure A1.** Plots of (a) potential temperature versus salinity and (b) potential temperature versus the conservative tracer PO. Shaded dots are data collected below 500 m during the CIVA-2 cruise (30°E). Characteristics of source waters are from Table A1.





**Figure A2.** Mixing ratios calculated along 30°E (WOCE line I6). Solid lines show the mixing ratio of ice-covered surface waters involved in the formation of Antarctic Deep and Bottom Waters (ISW and WW from the Weddell Sea and Prydz Bay). The dotted line indicates waters where the northern component dominates (eastern NADW).

that surface waters flowing from the west dominate around 60°S with a mean value of 45% (Weddell ISW/WW in Table A1), whereas the maximum contribution of surface waters flowing from the east (Prydz ISW/WW) was found along the continental slope with a mean value of 35%. These results are in good agreement with hydrological studies conducted in the Weddell Sea and in the vicinity of Prydz Bay based on observations and models [e.g., Gill, 1973; Weiss *et al.*, 1979; Middleton and Humphries, 1989; Frew *et al.*, 1995; Wong *et al.*, 1998; Schodlok *et al.*, 2001].

[43] Three southern sources are involved in the formation of Antarctic Bottom Water (AABW) and Modified Circumpolar Deep Water (M-CDW): Ice Shelf Water (ISW), Winter Water (WW) and local deep waters (WDW/CDW). Along 30°E, these waters mainly originate from either the Weddell Sea or Prydz Bay. Weiss *et al.* [1979] described the formation of AABW in the Weddell Sea as a two-step process: first, Weddell Sea Bottom Water (WSBW) is formed under the following mixing proportions: 41% ISW, 19% WW and 40% WDW (in agreement with Gill, 1973), next WSBW is further diluted by mixing with the local deep water (WDW) to form the classically defined AABW. The final composition of AABW is 26% ISW, 12% WW and 62% WDW (obtained from about 2/3 WSBW and 1/3 WDW). Middleton and Humphries [1989] showed that mixing and thermohaline circulation mechanisms operating in Prydz Bay are similar to those in the Weddell Sea. It is therefore not surprising that Frew *et al.* [1995] and Wong *et al.* [1998] calculated about the same composition for Prydz Bay Bottom Water (PPBW) as compared to WSBW (62–64% surface waters and 36–38% deep waters). However, WSBW and PPBW may not mix with the surrounding deep waters in the same proportion due to the fact that the deep convection appears to be less effective in Prydz Bay than in the Weddell Sea, i.e., the mixing ratio of ice-covered surface waters (ISW and WW) could be lower in Prydz Bay

due to less effective deep convection. Results from the OMP analysis performed along 30°E confirm this idea.

[44] **Acknowledgments.** The CIVA-2 and OISO cruises were conducted onboard the R/V *Marion-Dufresne* (IPEV/TAAF). The CIVA-2 cruise was supported by CNRS/INSU (as part of PNEDC and WOCE-France programs) and by IPEV. The OISO project is supported by INSU, IPEV and IPSL. We thank the captains and crews of the R/V *Marion-Dufresne*, Bernard Ollivier (IPEV) for his permanent help during the CIVA-2 and OISO cruises, and all participants onboard, especially Jérôme Guigand, Eric Guilyardi and Jérôme Maison for sharing oxygen and CFC watches. We also wish to acknowledge helpful comments on this paper provided by Marta Álvarez (IIM, Vigo, Spain) and an anonymous reviewer, who pointed out the oxygen disequilibrium issue.

## References

- Anderson, L. A., and J. L. Sarmiento (1994), Redfield ratios of remineralization determined by nutrient data analysis, *Global Biogeochem. Cycles*, 8, 65–80.
- Anderson, L. G., O. Holby, R. Lindegren, and M. Ohlson (1991), The transport of anthropogenic carbon dioxide into the Weddell Sea, *J. Geophys. Res.*, 96, 16,679–16,687.
- Andreev, A., and S. Watanabe (2002), Temporal changes in dissolved oxygen of the intermediate water in the subarctic North Pacific, *Geophys. Res. Lett.*, 29(14), 1680, doi:10.1029/2002GL015021.
- Archambeau, A.-S., C. Pierre, A. Poisson, and B. Schauer (1998), Distributions of oxygen and carbon stable isotopes and CFC-12 in the water masses of the Southern Ocean at 30°E from South Africa to Antarctica: Results of the Civa1 cruise, *J. Mar. Syst.*, 17, 25–38.
- Benson, B. B., and D. J. Krause (1980), The concentration and isotopic fractionation of gases dissolved in fresh water in equilibrium with the atmosphere: 1, *Oxygen Limnol. Oceanogr.*, 25, 662–671.
- Brewer, P. G. (1978), Direct observation of the oceanic CO<sub>2</sub> increase, *Geophys. Res. Lett.*, 5, 997–1000.
- Broecker, W. S. (1974), “NO” a conservative water-mass tracer, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 23, 100–107.
- Broecker, W. S. (2001), Carbon futures, in *Geosphere-Biosphere Interactions and Climate*, edited by L. Bengtsson and C. U. Hammer, pp. 66–82, Cambridge Univ. Press, New York.
- Broecker, W. S., T. Takahashi, and T. Takahashi (1985), Sources and flow patterns of deep-ocean waters as deduced from potential temperature, salinity, and initial phosphate concentration, *J. Geophys. Res.*, 90, 6925–6939.
- Caldeira, K., and P. B. Duffy (2000), The role of the Southern Ocean in uptake and storage of anthropogenic carbon dioxide, *Science*, 287, 620–622.

- Chen, C.-T. (2001), Comment on "Anthropogenic CO<sub>2</sub> inventory of the Indian Ocean" by C. L. Sabine et al., *Global Biogeochem. Cycles*, **15**, 27–30.
- Chen, C. T. A., and F. J. Millero (1979), Gradual increase of oceanic CO<sub>2</sub>, *Nature*, **277**, 205–206.
- Chen, C. T. A., and R. M. Pytkowicz (1979), On the total CO<sub>2</sub>–titration alkalinity–oxygen system in the Pacific Ocean, *Nature*, **281**, 362–365.
- Coatanoan, C., N. Metzl, M. Fieux, and B. Coste (1999), Seasonal water mass distribution in the Indian throughflow entering the Indian Ocean, *J. Geophys. Res.*, **104**, 20,801–20,826.
- Donohue, K. A., and J. M. Toole (2003), A near-synoptic survey of the southwest Indian Ocean, *Deep Sea Res., Part II*, **50**, 1893–1931.
- Frew, R. D., K. J. Heywood, and P. F. Dennis (1995), Oxygen isotope study of water masses in the Princess Elizabeth Trough, Antarctica, *Mar. Chem.*, **49**, 141–153.
- Friedlingstein, P., J.-L. Dufresne, P. M. Cox, and P. Rayner (2003), How positive is the feedback between climate change and the carbon cycle?, *Tellus, Ser. B*, **55**, 692–700.
- Gibson, J. A. E., and T. W. Trull (1999), Annual cycle of CO<sub>2</sub> under sea-ice and in open water in Prydz Bay, east Antarctica, *Mar. Chem.*, **66**, 187–200.
- Gill, A. E. (1973), Circulation and bottom water production in the Weddell Sea, *Deep Sea Res.*, **20**, 111–140.
- Gille, S. (2002), Warming of the Southern Ocean since the 1950s, *Science*, **295**, 1275–1277.
- Gordon, A. L. (1971), Oceanography of Antarctic waters, *Antarct. Res. Ser.*, **15**, 169–203.
- Gordon, A. L. (2003), Oceanography: The brawnierest retroflection, *Nature*, **421**, 904–905.
- Gruber, N. (1998), Anthropogenic CO<sub>2</sub> in the Atlantic Ocean, *Global Biogeochem. Cycles*, **12**, 165–191.
- Gruber, N., J. L. Sarmiento, and T. F. Stocker (1996), An improved method to detect anthropogenic CO<sub>2</sub> in the oceans, *Global Biogeochem. Cycles*, **10**, 809–837.
- Holfort, J., K. M. Johnson, B. Schneider, G. Siedler, and D. W. R. Wallace (1998), Meridional transport of dissolved inorganic carbon in the South Atlantic Ocean, *Global Biogeochem. Cycles*, **12**, 479–499.
- Hoppema, M., E. Fahrbach, M. Schröder, A. Wisotzki, and H. J. W. De Baar (1995), Winter–summer differences of carbon dioxide and oxygen in the Weddell Sea surface layer, *Mar. Chem.*, **51**, 177–192.
- Hoppema, M., E. Fahrbach, M. H. C. Stoll, and H. J. W. De Baar (1999), Annual uptake of atmospheric CO<sub>2</sub> by the Weddell Sea derived from a surface layer balance, including estimations of entrainment and new production, *J. Mar. Syst.*, **19**, 219–233.
- Hoppema, M., M. H. C. Stoll, and H. J. W. De Baar (2000), CO<sub>2</sub> in the Weddell Gyre and Antarctic Circumpolar Current: Austral autumn and early winter, *Mar. Chem.*, **72**, 203–220.
- Hoppema, M., W. Roether, R. G. J. Bellerby, and H. J. W. De Baar (2001), Direct measurements reveal insignificant storage of anthropogenic CO<sub>2</sub> in the abyssal Weddell Sea, *Geophys. Res. Lett.*, **28**, 1747–1750.
- Hoppema, M., H. J. W. De Baar, R. G. J. Bellerby, E. Fahrbach, and K. Bakker (2002), Annual export production in the interior Weddell Gyre estimated from a chemical mass balance of nutrients, *Deep Sea Res., Part II*, **49**, 1675–1689.
- Intergovernmental Panel on Climate Change (2001), *Climate Change 2001: The Scientific Basis. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, 881 pp., Cambridge Univ. Press, New York.
- Ito, T., M. J. Follows, and E. A. Boyle (2004), Is AOU a good measure of respiration in the oceans?, *Geophys. Res. Lett.*, **31**, L17305, doi:10.1029/2004GL020900.
- Jabaud-Jan, A., N. Metzl, C. Brunet, A. Poisson, and B. Schauer (2004), Interannual variability of the carbon dioxide system in the southern Indian Ocean (20°S–60°S): The impact of a warm anomaly in austral summer 1998, *Global Biogeochem. Cycles*, **18**, GB1042, doi:10.1029/2002GB002017.
- Kara, A. B., P. A. Rochford, and H. E. Hurlburt (2003), Mixed layer depth variability over the global ocean, *J. Geophys. Res.*, **108**(C3), 3079, doi:10.1029/2000JC000736.
- Körtzinger, A. (2001), Redfield ratios revisited: Removing the biasing effect of anthropogenic CO<sub>2</sub>, *Limnol. Oceanogr.*, **46**, 964–970.
- Körtzinger, A., L. Mintrop, and J. C. Duinker (1998), On the penetration of anthropogenic CO<sub>2</sub> into the North Atlantic Ocean, *J. Geophys. Res.*, **103**, 18,681–18,690.
- Körtzinger, A., M. Rhein, and L. Mintrop (1999), Anthropogenic CO<sub>2</sub> and CFCs in the North Atlantic Ocean: A comparison of man-made tracers, *Geophys. Res. Lett.*, **26**, 2065–2068.
- Lee, K., R. Wanninkhof, R. A. Feely, F. J. Millero, and T.-H. Peng (2000), Global relationships of total inorganic carbon with temperature and nitrate in surface seawater, *Global Biogeochem. Cycles*, **14**, 979–994.
- Levitus, S., J. I. Antonov, T. P. Boyer, and C. Stephens (2000), Warming of the world ocean, *Science*, **287**, 2225–2229.
- Lindegren, R., and M. Josefson (1998), Bottom water formation in the Weddell Sea resolved by principal component analysis and target estimation, *Chemometrics Intell. Lab. Syst.*, **44**, 403–409.
- Mackas, D. L., K. L. Denman, and A. F. Bennett (1987), Least squares multiple tracer analysis of water mass composition, *J. Geophys. Res.*, **92**, 2907–2918.
- Mantisi, F., C. Beauverger, A. Poisson, and N. Metzl (1991), Chlorofluoromethanes in the western Indian sector of the Southern Ocean and their relations with geochemical tracers, *Mar. Chem.*, **35**, 151–167.
- Matear, R. J., A. C. Hirst, and B. I. McNeil (2000), Changes in dissolved oxygen in the Southern Ocean with climate change, *Geochem. Geophys. Geosyst.*, **1**, doi:10.1029/2000GC000086.
- Matear, R. J., C. S. Wong, and L. Xie (2003), Can CFCs be used to determine anthropogenic CO<sub>2</sub>?, *Global Biogeochem. Cycles*, **17**(1), 1013, doi:10.1029/2001GB001415.
- McCartney, M. S. (1977), Subantarctic Mode Water, *Deep Sea Res.*, **24**, suppl., 103–109.
- McNeil, B. I., B. Tilbrook, and R. J. Matear (2001), Accumulation and uptake of anthropogenic CO<sub>2</sub> in the Southern Ocean south of Australia between 1968 and 1996, *J. Geophys. Res.*, **106**, 31,431–31,445.
- Meredith, M. P., A. J. Watson, K. A. Van Scoy, and T. W. N. Haine (2001), Chlorofluorocarbon-derived formation rates of the deep and bottom waters of the Weddell Sea, *J. Geophys. Res.*, **106**, 2899–2919.
- Metzl, N., B. Moore, and A. Poisson (1990), Resolving the intermediate and deep advective flows in the Indian Ocean by using temperature, salinity, oxygen and phosphates data: The interplay of biogeochemical and geophysical tracers, *Global Planet. Change*, **89**, 81–111.
- Metzl, N., B. Tilbrook, and A. Poisson (1999), The annual fCO<sub>2</sub> cycle and the air-sea CO<sub>2</sub> flux in the sub-Antarctic Ocean, *Tellus, Ser. B*, **51**, 849–861.
- Middleton, J. H., and S. E. Humphries (1989), Thermohaline structure and mixing in the region of Prydz Bay, Antarctica, *Deep Sea Res., Part A*, **36**, 1255–1266.
- Millero, F. J., K. Lee, and M. Roche (1998), Distribution of alkalinity in the surface waters of the major oceans, *Mar. Chem.*, **60**, 111–130.
- Orr, J. C., et al. (2001), Estimates of anthropogenic carbon uptake from four three-dimensional global ocean models, *Global Biogeochem. Cycles*, **15**, 43–60.
- Orsi, A. H., W. M. Smethie Jr., and J. L. Bullister (2002), On the total input of Antarctic waters to the deep ocean: A preliminary estimate from chlorofluorocarbon measurements, *J. Geophys. Res.*, **107**(C8), 3122, doi:10.1029/2001JC000976.
- Pérez, F. F., M. Álvarez, and A. F. Ríos (2002), Improvements on the back-calculation technique for estimating anthropogenic CO<sub>2</sub>, *Deep Sea Res., Part I*, **49**, 859–875.
- Piola, A. R., and D. T. Georgi (1982), Circumpolar properties of Antarctic Intermediate Water and Subantarctic Mode Water, *Deep Sea Res., Part A*, **29**, 687–771.
- Poisson, A., and C. T. A. Chen (1987), Why is there little anthropogenic CO<sub>2</sub> in Antarctic Bottom Water, *Deep Sea Res., Part A*, **34**, 1255–1275.
- Rintoul, S. R., and J. L. Bullister (1999), A late winter hydrographic section from Tasmania to Antarctica, *Deep Sea Res., Part I*, **46**, 1417–1454.
- Rintoul, S. R., C. W. Hughes, and D. Olbers (2001), The Antarctic Circumpolar Current system, in *Ocean Circulation and Climate*, edited by G. Siedler, J. Church, and J. Gould, pp. 271–300, Elsevier, New York.
- Ríos, A. F., X. A. Álvarez-Salgado, F. F. Pérez, L. S. Bingler, J. Aristegui, and L. Mémerly (2003), Carbon dioxide along WOCE line A14: Water masses characterization and anthropogenic entry, *J. Geophys. Res.*, **108**(C4), 3123, doi:10.1029/2000JC000366.
- Sabine, C. L., and R. A. Feely (2001), Comparison of recent Indian Ocean anthropogenic CO<sub>2</sub> estimates with a historical approach, *Global Biogeochem. Cycles*, **15**, 31–42.
- Sabine, C. L., R. M. Key, K. M. Johnson, F. J. Millero, A. Poisson, J. L. Sarmiento, D. W. R. Wallace, and C. D. Winn (1999), Anthropogenic CO<sub>2</sub> inventory of the Indian Ocean, *Global Biogeochem. Cycles*, **13**, 179–198.
- Sabine, C. L., R. A. Feely, R. M. Key, J. L. Bullister, F. J. Millero, K. Lee, T.-H. Peng, B. Tilbrook, T. Ono, and C. S. Wong (2002), Distribution of anthropogenic CO<sub>2</sub> in the Pacific Ocean, *Global Biogeochem. Cycles*, **16**(4), 1083, doi:10.1029/2001GB001639.
- Schodlok, M. P., C. B. Rodehacke, H. H. Hellmer, and A. Beckmann (2001), On the origin of the deep CFC maximum in the eastern Weddell Sea: Numerical model results, *Geophys. Res. Lett.*, **28**, 2859–2862.
- Takahashi, T., W. S. Broecker, and S. Langer (1985), Redfield ratio based on chemical data from isopycnal surfaces, *J. Geophys. Res.*, **90**, 6907–6924.

- Takahashi, T., J. Olafsson, J. G. Goddard, D. W. Chipman, and S. C. Sutherland (1993), Seasonal variation of CO<sub>2</sub> in the high-latitude surface oceans: A comparative study, *Global Biogeochem. Cycles*, 7, 843–878.
- Takahashi, T., et al. (2002), Global sea-air CO<sub>2</sub> flux based on climatological surface ocean pCO<sub>2</sub>, and seasonal biological and temperature effect, *Deep Sea Res., Part II*, 49, 1601–1622.
- Thomas, H., and M. H. England (2002), Different oceanic features of anthropogenic CO<sub>2</sub> and CFCs, *Naturwissenschaften*, 89, 399–403.
- Tomczak, M. (1981), A multi-parameter extension of temperature/salinity diagram techniques for the analysis of non-isopycnal mixing, *Prog. Oceanogr.*, 10, 147–171.
- Tomczak, M., and D. G. B. Large (1989), Optimum multiparameter analysis of mixing in the thermocline of the eastern Indian Ocean, *J. Geophys. Res.*, 94, 16,141–16,149.
- van Aken, H. M., H. Ridderinkhof, and W. P. M. de Ruijter (2004), North Atlantic deep water in the south-western Indian Ocean, *Deep Sea Res., Part I*, 51, 755–776.
- Wallace, D. W. R. (2001a), Introduction to special section: Ocean measurements and models of carbon sources and sinks, *Global Biogeochem. Cycles*, 15, 3–10.
- Wallace, D. W. R. (2001b), Storage and transport of excess CO<sub>2</sub> in the oceans: The JGOFS/WOCE global CO<sub>2</sub> survey, in *Ocean Circulation and Climate*, edited by G. Siedler, J. Church, and J. Gould, pp. 489–520, Elsevier, New York.
- Wallace, D. W. R., and K. M. Johnson (1994), Prediction of total dissolved inorganic carbon on basin scales by simple multiple linear regression, *Eos Trans. AGU*, 75, 160.
- Wallace, D. W. R., P. Beining, and A. Putzka (1994), Carbon tetrachloride and chlorofluorocarbons in the South Atlantic Ocean, 19°S, *J. Geophys. Res.*, 99, 7803–7819.
- Wanninkhof, R., S. C. Doney, T.-H. Peng, J. L. Bullister, K. Lee, and R. A. Feely (1999), Comparison of methods to determine the anthropogenic CO<sub>2</sub> invasion into the Atlantic Ocean, *Tellus, Ser. B*, 51, 511–530.
- Weiss, R. F., H. G. Ostlund, and H. Craig (1979), Geochemical studies of the Weddell Sea, *Deep Sea Res., Part A*, 26, 1093–1120.
- WOCE Data Products Committee (2002), WOCE Global Data version 3.0, *WOCE Rep. 180/02*, World Ocean Circ. Exper. Int. Proj. Off., Southampton, U. K.
- WOCE Operations Manual (1991), WOCE Hydrographic Programme: Operations and methods, *WHP Off. Rep. WHPP0 91-1*, WOCE Rep. 68/91, WHP Off., Woods Hole, Mass.
- Wong, A. P. S., N. L. Bindoff, and A. Forbes (1998), Ocean-ice shelf interaction and possible bottom water formation in Prydz Bay, Antarctica, *Antarct. Res. Ser.*, 75, 173–187.
- Wong, A. P. S., N. L. Bindoff, and J. A. Church (1999), Large-scale freshening of intermediate waters in the Pacific and Indian Oceans, *Lett. Nature*, 400, 440–443.
- 
- C. Brunet, C. Lo Monaco, N. Metzl, A. Poisson, and B. Schauer, Laboratoire de Biogéochimie et Chimie Marines, Université Pierre et Marie Curie, case 134, 4 place Jussieu, F-75252 Paris Cedex 5, France. (brunet@ccr.jussieu.fr; lomonaco@ccr.jussieu.fr; metzl@ccr.jussieu.fr; apoisson@ccr.jussieu.fr; schauer@ccr.jussieu.fr)

---

## **ANNEXE 2 :**

**Lo Monaco et al. (2005b), Journal of Geophysical Research**

---





## Distribution and inventory of anthropogenic CO<sub>2</sub> in the Southern Ocean: Comparison of three data-based methods

C. Lo Monaco,<sup>1</sup> C. Goyet,<sup>2</sup> N. Metzl,<sup>1</sup> A. Poisson,<sup>1</sup> and F. Touratier<sup>2</sup>

Received 1 July 2004; revised 11 April 2005; accepted 13 June 2005; published 17 September 2005.

[1] The Southern Ocean is thought to play an important role in the context of global warming and anthropogenic emissions of CO<sub>2</sub> due to its high sensitivity to both climate change and changes in the carbon cycle. Assessing the penetration of anthropogenic CO<sub>2</sub> (C<sup>ant</sup>) into the Southern Ocean is therefore highly relevant to reduce the uncertainties attached to both the present knowledge of anthropogenic carbon inventories and predictions made by current ocean carbon models. This study compares different data-based approaches for estimating the distribution of C<sup>ant</sup> in the ocean: a recently developed method based on the composite Tracer Combining Oxygen, Inorganic Carbon, and Total Alkalinity (TrOCA) and the “historical” back-calculation methods (the so-called  $\Delta C^*$  and preformed dissolved inorganic carbon methods). Note that the back-calculation technique requires special care when used in the Southern Ocean, where surface oxygen can significantly deviate from equilibrium with the atmosphere. All three methods were applied to data collected at the Indian-Atlantic boundary (WOCE line I6), where significant transient tracer concentrations were observed in deep and bottom waters. North of 50°S, distribution and inventories of C<sup>ant</sup> are coherent with previous data-based and model estimates, but we found larger storage of C<sup>ant</sup> south of 50°S as compared to the midlatitude region. In that, our results disagree with most previous estimates and suggest that the global inventory of anthropogenic CO<sub>2</sub> in the Southern Ocean could be much larger than what is currently believed.

**Citation:** Lo Monaco, C., C. Goyet, N. Metzl, A. Poisson, and F. Touratier (2005), Distribution and inventory of anthropogenic CO<sub>2</sub> in the Southern Ocean: Comparison of three data-based methods, *J. Geophys. Res.*, 110, C09S02, doi:10.1029/2004JC002571.

### 1. Introduction

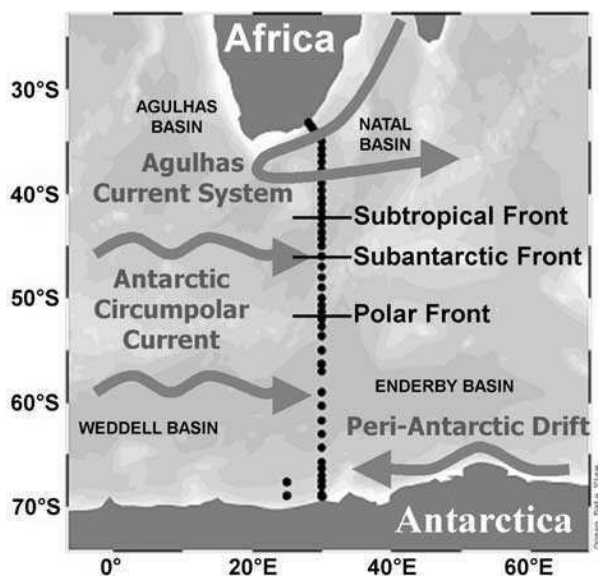
[2] The carbon cycle is closely link to climate: on the one hand, the uptake of CO<sub>2</sub> by the ocean regulates the accumulation of this greenhouse gas in the atmosphere thus controlling global warming but, on the other hand, the rate of CO<sub>2</sub> uptake by the ocean is in turn affected by climate change (through changes in biogeochemical and physical ocean processes). In the context of future climate change, studies of the carbon cycle in the ocean are needed in order to assess its present state and predict how it will evolve in the future in relation to climate. The Southern Ocean, in particular, was found to be very sensitive to past naturally occurring climate changes [e.g., Watson *et al.*, 2000] and it is expected to be also very sensitive in the future [e.g., Bopp *et al.*, 2001].

[3] Ocean general circulation models (GCMs) are currently used together with ocean carbon models in order to predict the evolution of the carbon cycle in the ocean, to quantify the impact of high CO<sub>2</sub> on ocean chemistry and marine biology and to determine the consequences for our

future climate. Ocean models are also used to test the effectiveness of different carbon management strategies aiming to regulate the amount of CO<sub>2</sub> in the atmosphere, such as the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) scenario (reduction of anthropogenic CO<sub>2</sub> emissions), or purposeful ocean carbon sequestration experiments proposed to accelerate the uptake of CO<sub>2</sub> by the ocean (e.g., direct injection of CO<sub>2</sub> or iron fertilization). It then appears that ocean GCMs are very useful tools to study issues relevant to the carbon-climate system. However, although current ocean models generally agree on the total amount of anthropogenic CO<sub>2</sub> (C<sup>ant</sup>) taken up by the ocean, different models present dramatic differences in regional predictions. In the framework of Ocean Carbon Model Intercomparison Project (OCMIP1 [Orr *et al.*, 2001]), for example, four different ocean carbon GCMs agree on a global ocean uptake of  $1.85 \pm 0.35$  GtC/yr for the 1980s but different regional patterns were predicted for both the uptake and the storage of C<sup>ant</sup>, with the largest disagreements found in the southern high latitudes. Disagreements in the penetration of C<sup>ant</sup> into the deep Southern Ocean result in large uncertainties in the inventories of C<sup>ant</sup> south of 50°S. In the South Atlantic, for example, the four OCMIP1 models predict C<sup>ant</sup> inventories ranging between 10 and 50 mole of C/m<sup>2</sup> [Orr *et al.*, 2001]. Because the Southern Ocean is thought to be very sensitive to climate change, it is of primary importance to validate ocean models especially in

<sup>1</sup>Laboratoire d'Océanographie et du Climat: Expérimentations et Approches Numériques, Université Pierre et Marie Curie, Paris, France.

<sup>2</sup>Laboratoire de Biophysique et Dynamique des Systèmes Intégrés, Université de Perpignan, Perpignan, France.



**Figure 1.** Map showing the location of stations visited in 1996 during CIVA-2 cruise (WOCE line I6). Only stations where dissolved inorganic carbon (DIC) and alkalinity data were collected are shown.

this region [Friedlingstein *et al.*, 2003]. However, uncertainties attached to global models are difficult to assess south of 50°S since estimates of  $C^{\text{ant}}$  using data-based methods also show large disagreements in this region [e.g., Poisson and Chen, 1987; Gruber, 1998; Sabine and Feely, 2001; Sabine *et al.*, 2002; Lo Monaco *et al.*, 2005].

[4] Different data-based methods exist to estimate the total amount of anthropogenic CO<sub>2</sub> ( $C^{\text{ant}}$ ) accumulated in the ocean. The “historical” methods are based on the back-calculation technique which was proposed independently by Brewer [1978] and Chen and Millero [1979]. The initial method, hereafter referred to as the preformed dissolved inorganic carbon (DIC) ( $C^0$ ) method, has been tested in various regions of the world ocean by A. Chen and co-workers [e.g., Chen, 1982; Poisson and Chen, 1987; Chen, 1993] and more recently in the North Atlantic Ocean by Goyet *et al.* [1998] and Körtzinger *et al.* [1998, 1999]. Gruber *et al.* [1996] developed the  $\Delta C^*$  method, a different back-calculation technique based on the use of transient tracers. The  $\Delta C^*$  method was first tested in the North Atlantic Ocean by Gruber *et al.* [1996] and later applied globally in the Atlantic [Gruber, 1998; Lee *et al.*, 2003], as well as in the Indian and Pacific Oceans [Sabine *et al.*, 1999, 2002]. The back-calculation technique is based on a number of assumptions and simplified biogeochemical concepts whose validity has been widely discussed in the past [e.g., Shiller, 1981, 1982]. The  $\Delta C^*$  method has been further improved by several authors in order to relax some of the assumptions [e.g., Holfort *et al.*, 1998; Pérez *et al.*, 2002], but other problems persist, such as the assumption of oxygen equilibrium in surface waters. In the Southern Ocean where ice coverage reduces the air-sea gas exchanges, the issue of oxygen equilibrium is of primary importance and should not be neglected [Ito *et al.*, 2004]. In a previous study, a regional  $C^{\text{ant}}$  calculation along WOCE

line I6 (30°E), it was found that when oxygen disequilibrium under the ice is taken into account in both the  $C^0$  and  $\Delta C^*$  methods, the distribution of  $C^{\text{ant}}$  becomes much better correlated with chlorofluorocarbons (CFCs) and  $C^{\text{ant}}$  inventories become higher at high latitudes than at midlatitudes [Lo Monaco *et al.*, 2005]. This finding is opposed to what is usually obtained by ocean models and data-based studies [e.g., Orr *et al.*, 2001; Sabine *et al.*, 2004]. As a consequence, if the feature obtained along 30°E is representative of other areas in the Southern Ocean, the global ocean budget of anthropogenic carbon could be much larger than what is currently believed. The objective of the present study is to confirm these results using different data-based methods.

[5] Recently, three independent methods have been developed to determine  $C^{\text{ant}}$  in which no assumption is done about oxygen saturation in surface waters: the MIX method [Goyet *et al.*, 1999], a CFC-based method [Hall *et al.*, 2004], and the TrOCA method [Touratier and Goyet, 2004b]. These different approaches are an alternative to the “historical” back-calculation technique and may prove particularly useful in the Southern Ocean, but to date they have only been used north of 50°S in the Atlantic and Indian Oceans. In the present study we have chosen one of these approaches, the TrOCA method, to be tested for the first time in the southern high latitudes. Distribution and inventories of  $C^{\text{ant}}$  estimated in the Southern Ocean along WOCE line I6 using the TrOCA method are compared with  $C^{\text{ant}}$  estimates obtained along the same line using the “historical”  $C^0$  and  $\Delta C^*$  methods.

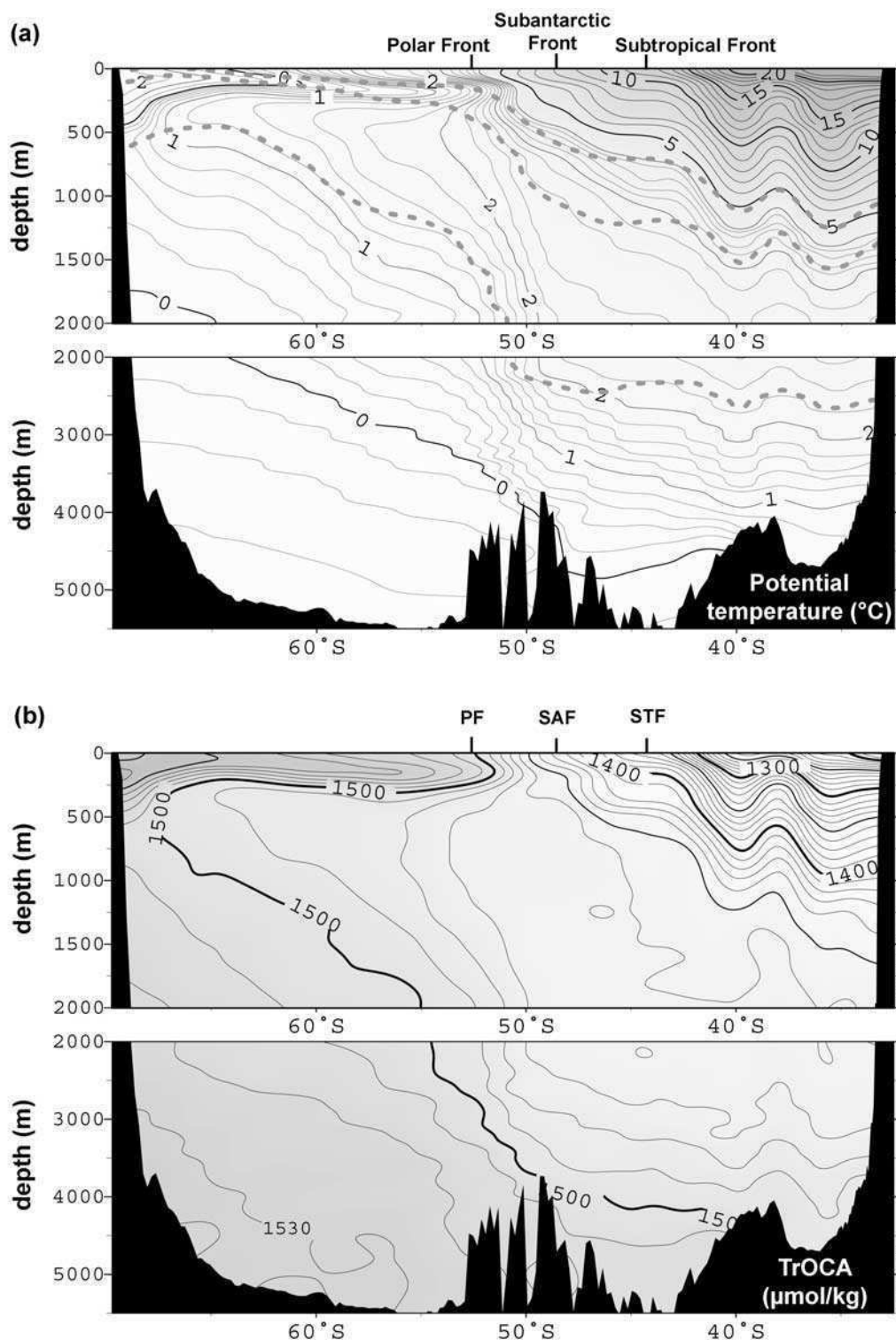
## 2. Method

[6] Data used in this study were collected in the Southern Ocean during the French cruise CIVA-2 conducted in February–March 1996 (WOCE line I6 (Figure 1)). Information about sampling protocols and measurement techniques is given by Lo Monaco *et al.* [2005] with a description of the main hydrological features observed in this region. The  $\Delta C^*$ ,  $C^0$ , and TrOCA methods have been described in detail by Gruber *et al.* [1996], Lo Monaco *et al.* [2005], and Touratier and Goyet [2004b], respectively. Here we briefly present the principle of each approach and indicate the parameterizations used in our study. Then, all three methods are put together in order to highlight similarities and differences that are discussed later.

### 2.1. Tracer Combining Oxygen, Inorganic Carbon, and Total Alkalinity (TrOCA) Method

[7] Very recently, Touratier and Goyet [2004b] proposed a new approach to estimate  $C^{\text{ant}}$  based on the quasi-conservative Tracer Combining Oxygen, Inorganic Carbon, and Total Alkalinity (TrOCA) [Touratier and Goyet, 2004a]. TrOCA is derived in the same manner as tracers NO or PO defined by Broecker [1974]. The Redfield ratios C/O<sub>2</sub> and N/O<sub>2</sub> are used so that any change in dissolved inorganic carbon (DIC) or total alkalinity (TA) induced by biological processes are balanced by change in oxygen (O<sub>2</sub>), as follows:

$$\text{TrOCA} = \text{O}_2 + \frac{\text{DIC} - 0.5\text{TA}}{r_{\text{C/O}} + 0.5r_{\text{N/O}}} \quad (1)$$

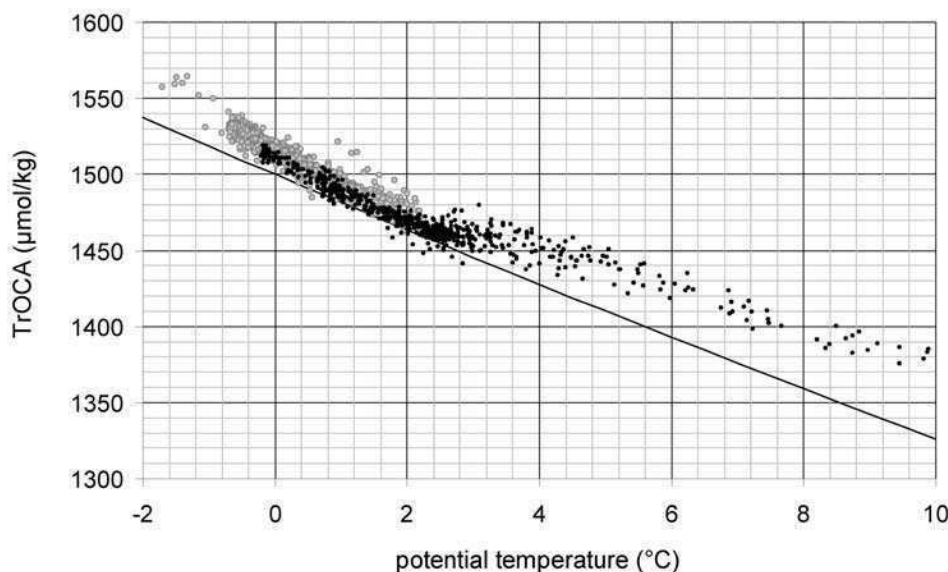


**Figure 2.** Distribution of potential temperature ( $\theta$ ) and Tracer Combining Oxygen, Inorganic Carbon, and Total Alkalinity (TrOCA) along 30°E in the Southern Ocean (WOCE line I6). Shaded dashed lines in Figure 2a indicate the 27.25, 27.5, and 27.8 potential density levels ( $\sigma_\theta$ ).

*Touratier and Goyet* [2004a] have demonstrated that TrOCA is conservative, except in the upper layer where air-sea gas exchange can occur, just like other tracers such as salinity, temperature, NO or PO. The tracer TrOCA also presents the advantage of being time-dependent (like

transient tracers) since TrOCA increases in response to the increase in anthropogenic CO<sub>2</sub> ( $C^{\text{ant}}$ ). If we assume that O<sub>2</sub> and TA are not significantly affected by anthropogenic forcing and that the ocean operates at a steady state, the increase in TrOCA with time is directly related to the





**Figure 3.** Relationship observed between potential temperature ( $\theta$ ) and the tracer TrOCA along 30°E in the Southern Ocean (WOCE line I6). Data presented in the plot are for waters below the maximum mixed layer depth: 500 m north of the subantarctic front (black dots) and 200 m in the south (shaded dots). The preindustrial TrOCA estimated with model terms  $A = 1500$  and  $B = 81.1$  is also shown (equation (4)) (black line).

accumulation of  $C^{\text{ant}}$  into the ocean. On the basis of this approach, the following formulation is used for  $C^{\text{ant}}$ :

$$C^{\text{ant}} = (r_{\text{C/O}} + 0.5r_{\text{N/O}})(\text{TrOCA} - \text{TrOCA}^0), \quad (2)$$

where  $\text{TrOCA}^0$  is the preindustrial TrOCA. *Touratier and Goyet* [2004a] showed that the distribution of TrOCA in the ocean is well correlated with the potential temperature and proposed to deduced  $\text{TrOCA}^0$  from a single temperature relationship.

### 2.1.1. Distribution of TrOCA Along 30°E

[8] We calculated TrOCA in the Southern Ocean using CIVA-2 data collected along 30°E (WOCE line I6) and the same Redfield ratios as by *Touratier and Goyet* [2004a, 2004b], i.e.,  $\text{C/O}_2 = 123/165$  and  $\text{N/O}_2 = 17/123$  [Körtzinger, 2001]. The following formulation was used for TrOCA:

$$\text{TrOCA} = \text{O}_2 + 1.2\text{DIC} - 0.6\text{TA}. \quad (3)$$

The distribution of TrOCA along WOCE line I6 is presented conjointly with potential temperature ( $\theta$ ) in Figure 2. As a general rule, TrOCA increases with decreasing temperature: TrOCA is low in warm surface waters and increases toward the south and with depth. North of 50°S, TrOCA ranges between 1250 and 1520  $\mu\text{mol/kg}$  and is associated with a large range in temperature ( $-0.2^\circ$ – $23^\circ\text{C}$ ). High vertical gradients of TrOCA and potential temperature are observed down to 1500 m. Below the thermocline ( $\theta < 4^\circ\text{C}$ ), TrOCA is rather homogeneous with values between 1450 and 1460  $\mu\text{mol/kg}$  for potential temperatures ranging from  $2.5^\circ\text{C}$  to  $4^\circ\text{C}$ . Deeper in the water column, TrOCA increases slightly up to 1470  $\mu\text{mol/kg}$  in North Atlantic Deep Water (NADW) centered around 3000 m in the Agulhas-Natal

basin. The highest TrOCA values ( $>1500 \mu\text{mol/kg}$ ) are found in Antarctic Bottom Water (AABW) flowing north of the Indian-Atlantic ridge. South of 50°S, the reduced range in temperature ( $-2^\circ$ – $2^\circ\text{C}$ ) is correlated with a reduced range in TrOCA (1480–1570  $\mu\text{mol/kg}$ ). TrOCA reaches its maximum values in the coldest waters: the Winter Water centered around 200 m ( $>1550 \mu\text{mol/kg}$ ) and AABW flowing along the Antarctic slope and in the Weddell-Enderby basin ( $>1530 \mu\text{mol/kg}$ ). Lower TrOCA values (1480–1500  $\mu\text{mol/kg}$ ) are found in the maximum temperature layer which characterizes the upper Circumpolar Deep Water (upper CDW), a mixture of deep waters flowing out of the Atlantic, Indian and Pacific basins [Rintoul *et al.*, 2001]. These deep outflow waters, the oldest waters found south of 50°S, should contain few anthropogenic CO<sub>2</sub>. When approaching the Antarctic continent, deep waters mix with younger waters of southern origin to form either the Modified CDW (M-CDW) or Antarctic Bottom Water (AABW). The spreading of both M-CDW and AABW contributes to the ventilation of the deep Southern Ocean [Orsi *et al.*, 2002]. Interestingly, TrOCA increases southward due to the influence of the cold southern waters with higher TrOCA and probably higher concentrations of  $C^{\text{ant}}$  (WW and AABW). The tracer TrOCA therefore provides useful information to discriminate between the recently ventilated CDW and the old upper CDW. In that, TrOCA is complementary to other tracers such as NO or PO which only provide information on the origin of water masses.

[9] The increase of TrOCA with decreasing temperature is illustrated in Figure 3. *Touratier and Goyet* [2004a] found that for latitudes ranging between 50°N and 50°S, a linear or sigmoid relationship could be used to correlate TrOCA with temperature. They did not discuss this relationship for the southern high latitudes because they have used a data set

which provides few observations south of 50°S (CARINA database). Using WOCE data collected in the South Atlantic (including CIVA-2 cruise), we find a good relationship between potential temperature and TrOCA for both the water masses north and south of the polar front.

### 2.1.2. Estimation of the Preindustrial TrOCA (TrOCA<sup>0</sup>)

[10] If we assume that the relationship observed between TrOCA and temperature had remained constant during the preindustrial era, waters formed more than 200 years ago can be used as a reference to deduce the preindustrial TrOCA (TrOCA<sup>0</sup>). *Touratier and Goyet* [2004b] showed that for potential temperature ( $\theta$ ) ranging between  $-2^{\circ}\text{C}$  and  $30^{\circ}\text{C}$ , a theoretical relationship, an exponential function of the form  $A \exp(-\theta/B)$ , can be used to express TrOCA<sup>0</sup>. In *Touratier and Goyet* [2004b], the model terms  $A = 1505.04 (\pm 0.46)$  and  $B = 89.04 (\pm 1.50)$  were determined from data collected in deep and bottom waters ( $\theta < 2.5^{\circ}\text{C}$ ) in the South Atlantic Ocean ( $20^{\circ}$ – $40^{\circ}\text{S}$ ). Model terms  $A$  and  $B$  have been reevaluated in the North Indian deep and bottom waters ( $\theta < 7^{\circ}\text{C}$ ) using WOCE data collected along line I1. The new values obtained for  $A$  and  $B$  are rather close to the early prediction, but a much better precision is achieved:  $A = 1500 (\pm 0.28)$  and  $B = 81.1 (\pm 0.34)$ . This new parameterization leads to similar TrOCA<sup>0</sup> values in the coldest waters but slightly lower values in warmer waters ( $< 10 \mu\text{mol/kg}$  lower for  $\theta < 3^{\circ}\text{C}$ ). As this parameterization also leads to a worldwide coherence, checked using a world data set (Glodap, <http://cdiac.ornl.gov/oceans/glodap>), the following equation was used to calculate TrOCA<sup>0</sup> in our study:

$$\text{TrOCA}^0 = 1500 \exp(-\theta/81.1). \quad (4)$$

Although the empirical terms  $A$  and  $B$  were obtained within a reduced range of temperature, the use of a theoretical function of the form  $A \exp(-\theta/B)$  ensures the validity of equation (4) for temperatures up to  $30^{\circ}\text{C}$ . We used the standard deviations of  $A$  ( $\pm 0.28$ ) and  $B$  ( $\pm 0.34$ ) to evaluate the statistical error associated with the calculation of TrOCA<sup>0</sup> within the range  $-2^{\circ}\text{C}$  to  $30^{\circ}\text{C}$  [see *Touratier and Goyet*, 2004b, equation (6)]. The error in TrOCA<sup>0</sup> is very small in cold waters ( $< 0.6 \mu\text{mol/kg}$  for  $\theta < 7^{\circ}\text{C}$ ) and increases slightly in warmer waters (up to  $1.6 \mu\text{mol/kg}$  at  $30^{\circ}\text{C}$ ).

[11] Figure 3 compares TrOCA and TrOCA<sup>0</sup> calculated along  $30^{\circ}\text{E}$  in the Southern Ocean (CIVA-2 data). For a given temperature, the difference observed between TrOCA and TrOCA<sup>0</sup> is proportional to the amount of  $\text{C}^{\text{ant}}$  accumulated in the water mass (equation (2)). For example, one would expect a significant storage of  $\text{C}^{\text{ant}}$  in the cold waters of the Southern Ocean ( $\theta < 0^{\circ}\text{C}$ ) where CFC concentrations are high [*Lo Monaco et al.*, 2005] and where TrOCA increased by  $10$ – $30 \mu\text{mol/kg}$  since the preindustrial era (Figure 3).

## 2.2. Back-Calculation Methods

[12] The back-calculation technique was first proposed independently by *Brewer* [1978] and *Chen and Millero* [1979]. It is based on the idea that the CO<sub>2</sub> in “excess,” or anthropogenic CO<sub>2</sub> imprinted within a water mass when it was formed, can be deduced from DIC measurements by going back into the water mass history. When a water mass

is formed, it loses contact with the atmosphere with an initial or preformed DIC concentration ( $\text{C}^{0,\text{form}}$ ). Along the way to the ocean interior, water masses are further supplied with DIC through biological activity.  $\text{C}^{0,\text{form}}$  can be estimated by retrieving the biological contribution ( $\text{C}^{\text{bio}}$ ) from DIC measurements ( $\text{C}^{0,\text{form}} = \text{DIC} - \text{C}^{\text{bio}}$ ). For water masses formed during the industrial era,  $\text{C}^{0,\text{form}}$  can be decomposed into a “natural,” or preindustrial, component ( $\text{C}^{0,\text{PI}}$ ) and the anthropogenic CO<sub>2</sub> ( $\text{C}^{\text{ant}}$ ). It then appears that  $\text{C}^{\text{ant}}$  can be deduced from DIC measurements if we can accurately estimate  $\text{C}^{\text{bio}}$  and  $\text{C}^{0,\text{PI}}$ , as follows:

$$\text{C}^{\text{ant}} = \text{DIC} - \text{C}^{\text{bio}} - \text{C}^{0,\text{PI}}. \quad (5)$$

### 2.2.1. Formulation of the Biological Contribution ( $\text{C}^{\text{bio}}$ )

[13] When a water parcel leaves the surface, its initial DIC content increases through organic matter remineralization and carbonate dissolution. According to *Brewer* [1978] and *Chen and Millero* [1979], this biogenic DIC can be estimated from changes in alkalinity ( $\Delta\text{TA}$ ) and oxygen ( $\Delta\text{O}_2$ ) with the use of the Redfield ratios ( $r_{\text{C/O}}$  and  $r_{\text{N/O}}$ ):

$$\text{C}^{\text{bio}} = 0.5\Delta\text{TA} + (r_{\text{C/O}} + 0.5r_{\text{N/O}})\Delta\text{O}_2. \quad (6)$$

[14]  $\Delta\text{TA}$  is the difference between measured alkalinity (TA) and preformed alkalinity ( $\text{TA}^0$ ). If we assume that ocean physics operate in a steady state and that alkalinity is not affected by the input of anthropogenic CO<sub>2</sub>,  $\Delta\text{TA}$  is the increase in alkalinity resulting from biological processes only and  $\text{TA}^0$  remains constant with time.  $\text{TA}^0$  is predicted from an empirical relationship linking surface alkalinity with temperature, salinity and the conservative tracer PO ( $\text{PO} = \text{O}_2 + 170\text{PO}_4$  [*Broecker*, 1974]). Note that two relationships are required in our study because water masses observed along  $30^{\circ}\text{E}$  have two different origins (Southern Ocean or North Atlantic). Relationships used in this study are those estimated by *Lo Monaco et al.* [2005].

[15] Apparent oxygen utilization (AOU) can be used for  $\Delta\text{O}_2$  in regions where surface oxygen is close to equilibrium with the atmosphere. AOU is the difference between oxygen saturation (calculated after *Benson and Krause* [1980]) and measured oxygen ( $\text{AOU} = \text{O}_2^{\text{sat}} - \text{O}_2$ ). When using the concept of AOU it is assumed that surface oxygen is close to equilibrium, which is true in most of the world ocean during winter because oxygen exchange at the air-sea interface are very fast. In ice covered regions, however, air-sea fluxes are considerably reduced and oxygen concentration under the ice can significantly deviate from saturation. In the Southern Ocean the upwelling of old deep waters with low oxygen content results in a systematic oxygen depletion in surface waters covered with ice [*Ito et al.*, 2004]. *Anderson et al.* [1991] calculated that Ice Shelf Water (ISW) involved in the formation of Antarctic deep and bottom waters left the surface of the Weddell Sea with a mean oxygen depletion of 12%. This number is in agreement with measurements in the Winter Water (WW) of the Weddell Sea [*Weiss et al.*, 1979; *Poisson and Chen*, 1987] and under the ice in Prydz Bay [*Gibson and Trull*, 1999], another probable site for dense water formation [e.g., *Mantisi et al.*, 1991; *Wong et al.*, 1998]. In a previous study, we showed that oxygen saturation is an important

issue in the Southern Ocean [Lo Monaco *et al.*, 2005] and proposed to correct the oxygen saturation value calculated in ISW and WW for a mean undersaturation  $\alpha = 12\%$ . The oxygen saturation correction is propagated into the deep ocean using the mixing ratio of ISW and WW ( $k$ ). The following formulation is used for oxygen utilization:

$$\Delta O_2 = (1 - \alpha k) O_2^{\text{sat}} - O_2^m. \quad (7)$$

Ratio  $k$  is determined using a mixing model described by Lo Monaco *et al.* [2005] based on the optimum multiparametric (OMP) analysis first proposed by Tomczak [1981] and further developed in many studies [e.g., Coatanoan *et al.*, 1999].

### 2.2.2. Estimation of the Preindustrial Preformed DIC ( $C^{0,PI}$ )

[16] Various techniques have been proposed to estimate the preindustrial preformed DIC ( $C^{0,PI}$ ). It is not clear from the literature whether one of these techniques is more reliable than the other, each one having its own caveats in different regions of the world ocean [e.g., Wanninkhof *et al.*, 1999; Sabine and Feely, 2001; Wallace, 2001a, 2001b]. In Lo Monaco *et al.* [2005], however, we argued that for the high-latitude regions where dense water mass formation occurs the  $C^0$  method has proved to give better results than the  $\Delta C^*$  method in reproducing the deep penetration observed with other transient tracers such as CFCs.

[17] In the initial method, the  $C^0$  method,  $C^{0,PI}$  is estimated by using an old water as a reference, i.e., a water mass that last lost contact with the atmosphere during the preindustrial era and therefore contains a priori no anthropogenic CO<sub>2</sub>. The preformed DIC calculated within this particular water mass ( $[C^{0,form}]_{REF} = [DIC - C^{bio}]_{REF}$ ) is an estimation of the preindustrial preformed DIC in the formation region of the reference water ( $[C^{0,PI}]_{REF}$ ). In order to estimate  $C^{0,PI}$  in any region we must include a term accounting for regional differences ( $\Delta C^0$ ):

$$C^{0,PI} = [C^{0,PI}]_{REF} + \Delta C^0 = [DIC - C^{bio}]_{REF} + \Delta C^0. \quad (8)$$

$\Delta C^0$  is the difference between  $C^0$  in any region and  $C^0$  in the formation region of the reference water. We assume that this difference has remained constant since the preindustrial era and determine  $\Delta C^0$  using preformed DIC concentrations currently observed in the respective regions ( $\Delta C^0 = C^{0,obs} - [C^{0,obs}]_{REF}$ ). The following formulation is used to estimate  $C^{0,PI}$  in equation (5):

$$C^{0,PI} = C^{0,obs} + [DIC - C^{bio} - C^{0,obs}]_{REF}. \quad (9)$$

$C^{0,obs}$  is the contemporary preformed DIC deduced from temperature, salinity and PO. As for alkalinity, two relationships are required to predict preformed concentrations in water masses originating from either the Southern Ocean or the North Atlantic. Relationships used in this study are those estimated by Lo Monaco *et al.* [2005]. The other three terms constitute the reference ( $\Delta C^{0,REF}$ ). Calculation of the reference is detailed in section 2.2.3.

[18] The  $\Delta C^*$  method is also based on equation (5) and the biological contribution ( $C^{bio}$ ) is estimated in the same manner as in the  $C^0$  method using equation (6). The only

difference with the initial  $C^0$  method is the way  $C^{0,PI}$  is estimated. Gruber *et al.* [1996] proposed to use the following expression for  $C^{ant}$ :

$$C^{ant} = DIC - C^{bio} - (C^{eq,280} + \Delta C^{dis}), \quad (10)$$

where  $C^{eq,280}$  is the DIC in equilibrium with the preindustrial atmosphere estimated as a function of salinity, temperature, alkalinity and atmospheric CO<sub>2</sub> (280 ppm). The first three terms on the right-hand side in equation (10) make up the quasi-conservative tracer  $\Delta C^*$  [Gruber *et al.*, 1996]. The last term,  $\Delta C^{dis}$  is the air-sea disequilibrium of CO<sub>2</sub>. The assumption is made that  $\Delta C^{dis}$  has remained more or less constant within the formation region of a particular water mass and that water masses are predominantly transported along isopycnal surfaces in a steady state ocean (i.e.,  $\Delta C^{dis}$  is constant along isopycnal surfaces).  $\Delta C^{dis}$  is determined as a function of potential density ( $\sigma_\theta$ ) in two different manners. For old deep waters  $\Delta C^{dis}$  can be deduced from the mean  $\Delta C^*$  value calculated along isopycnal surfaces in the region a priori free of anthropogenic CO<sub>2</sub> ( $C^{ant} = 0$  in equation (10)):

$$\Delta C^{dis} = \Delta C^{*,REF} = [DIC - C^{bio} - C^{eq(280)}]_{REF}. \quad (11)$$

For shallower waters, no portion of the isopycnal surface can be assumed to be free of anthropogenic CO<sub>2</sub> (e.g., Antarctic Intermediate Water). In that case the air-sea disequilibrium of CO<sub>2</sub> ( $\Delta C^{dis}$ ) in the formation region is the difference between the calculated preformed DIC ( $DIC - C^{bio}$ ) and DIC in equilibrium with the atmospheric CO<sub>2</sub> at the time of water mass formation ( $C^{eq(t)}$ ).  $\Delta C^{dis}$  is then deduced from the mean  $\Delta C^{*(t)}$  defined along isopycnal surfaces as follows:

$$\Delta C^{dis} = \Delta C^{*(t)} = DIC - C^{bio} - C^{eq(t)}. \quad (12)$$

$C^{eq(t)}$  can be calculated in the same manner as  $C^{eq(280)}$  if the atmospheric CO<sub>2</sub> concentration at the time of water mass formation is known. Gruber *et al.* [1996] proposed to use transient tracers to determine the time of water mass formation (CFC-based age method for example) and the associated level of atmospheric CO<sub>2</sub>.

[19] In this study we used the air-sea CO<sub>2</sub> disequilibrium values published by Sabine *et al.* [1999, Tables 2 and 3]. These numbers are adequate for our study since they were calculated from WOCE data collected in the Indian Ocean. The CO<sub>2</sub> disequilibrium calculated by Sabine *et al.* [1999] along shallow isopycnal surfaces ( $\sigma_\theta < 27.25$ ) range from  $-1.3 \mu\text{mol/kg}$  at the surface down to  $-19.5 \mu\text{mol/kg}$  at the base of the thermocline (mean  $\Delta C^{*(t)}$ ). Between the isopycnal 27.25 and 27.5, Sabine *et al.* [1999] used a combination of the mean  $\Delta C^{*(t)}$  and  $\Delta C^*$  to estimate the disequilibrium ( $\Delta C^{dis} = -6.3$  to  $-9.1 \mu\text{mol/kg}$ ). In deeper waters, below the 27.5 isopycnal and where CFCs are below a reasonable blank (CFC-12  $< 0.005 \text{ pmol/kg}$ ), Sabine *et al.* [1999] used the mean  $\Delta C^*$  value calculated in this region ( $\Delta C^{*,REF}$ ) to estimate  $\Delta C^{dis}$  and obtained values ranging from  $-9.3$  to  $-18.6 \mu\text{mol/kg}$ . Note that in the deepest waters ( $\sigma_\theta > 27.8$ )  $\Delta C^{dis}$  is set to the constant value of



**Table 1.** Random Errors Estimated for Parameters Used in the Calculation of C<sup>ant</sup> <sup>a</sup>

Parameters	Measurements			Predictions				
	O <sub>2</sub>	TA	DIC	O <sub>2</sub> <sup>sat</sup>	TA <sup>0</sup>	C <sup>0,obs</sup>	ΔC <sup>0,REF</sup>	ΔC <sup>dis</sup>
Random errors, μmol/kg	0.3	1.9	1.9	4.6	5.5	6.3	3.0	0.5
								TrOCA <sup>0</sup>
								1.6

<sup>a</sup>Error estimates are from *Lo Monaco et al.* [2005], except for ΔC<sup>dis</sup> [*Sabine et al.*, 1999] and TrOCA<sup>0</sup> (this study).

−18.6 μmol/kg because the mean ΔC\* remains relatively constant in deep and bottom waters.

### 2.2.3. Reference Water

[20] As for the TrOCA approach, a preindustrial reference is required in order to estimate C<sup>0,PI</sup> in the back-calculation methods. For the ΔC\* method, the reference term ΔC<sup>\*,REF</sup> is calculated in deep and bottom waters of the Indian Ocean where CFCs are below the detection limit. For the C<sup>0</sup> method, we choose to calculate the reference term ΔC<sup>0,REF</sup> in North Atlantic Deep Water (NADW) spreading around 3000 m in the Agulhas-Natal basin. NADW is the oldest water mass found at the Indian-Atlantic Boundary since it was formed in the northern high latitudes before traveling through all the Atlantic basin and finally enter the Indian Ocean south of Africa [*Donohue and Toole*, 2003; *van Aken et al.*, 2004]. This choice is consistent with the profiles of C<sup>ant</sup> obtained by *Rios et al.* [2003] and *Lee et al.* [2003] in the eastern South Atlantic where C<sup>ant</sup> concentrations in NADW are below the detection limit. Note that transient tracers such as CFCs and CCl<sub>4</sub> are also below the detection limit in the eastern part of the South Atlantic during the 1990s [*Wallace et al.*, 1994]. The mean ΔC<sup>0,REF</sup> calculated in the cores of NADW at the Indian-Atlantic boundary is −59 ± 3 μmol/kg [*Lo Monaco et al.*, 2005].

### 2.3. Comparing Anthropogenic CO<sub>2</sub>

[21] The three formulations used to estimate C<sup>ant</sup> can be rearranged as follows so that the three methods become more easily comparable:

$$C^{\text{ant}} = \text{DIC} - 0.5\text{TA} + 0.8\text{O}_2 - 0.8\text{TrOCA}^0, \quad (13)$$

$$C^{\text{ant}} = \text{DIC} - 0.5\text{TA} + 0.73\text{O}_2 + 0.5\text{TA}^0 - 0.73(1 - \alpha k)\text{O}_2^{\text{sat}} - C^{0,\text{obs}} - \Delta C^{0,\text{REF}}, \quad (14)$$

$$C^{\text{ant}} = \text{DIC} - 0.5\text{TA} + 0.73\text{O}_2 + 0.5\text{TA}^0 - 0.73(1 - \alpha k)\text{O}_2^{\text{sat}} - C^{\text{eq},280} - \Delta C^{\text{dis}}. \quad (15)$$

The back-calculation methods (equations (14) and (15)) are complex due to the use of predictions to estimate preformed concentrations (O<sub>2</sub><sup>sat</sup>, TA<sup>0</sup> and C<sup>0,obs</sup>) or DIC in equilibrium with the atmosphere (C<sup>eq</sup>) and the need of including a correction for oxygen disequilibrium in ice-covered waters (1 − αk). This correction is required in order to avoid a systematic underestimation of C<sup>ant</sup> (overestimation of C<sup>bio</sup>) in Antarctic deep and bottom waters formed under the ice from Ice Shelf Water (ISW) and Winter Water (WW). In this study, two potential formation sites must be considered: the Weddell Sea, west of the CIVA-2 transect, and Prydz Bay, east of the transect [e.g., *Schodlok et al.*, 2001]. *Middleton and Humphries*

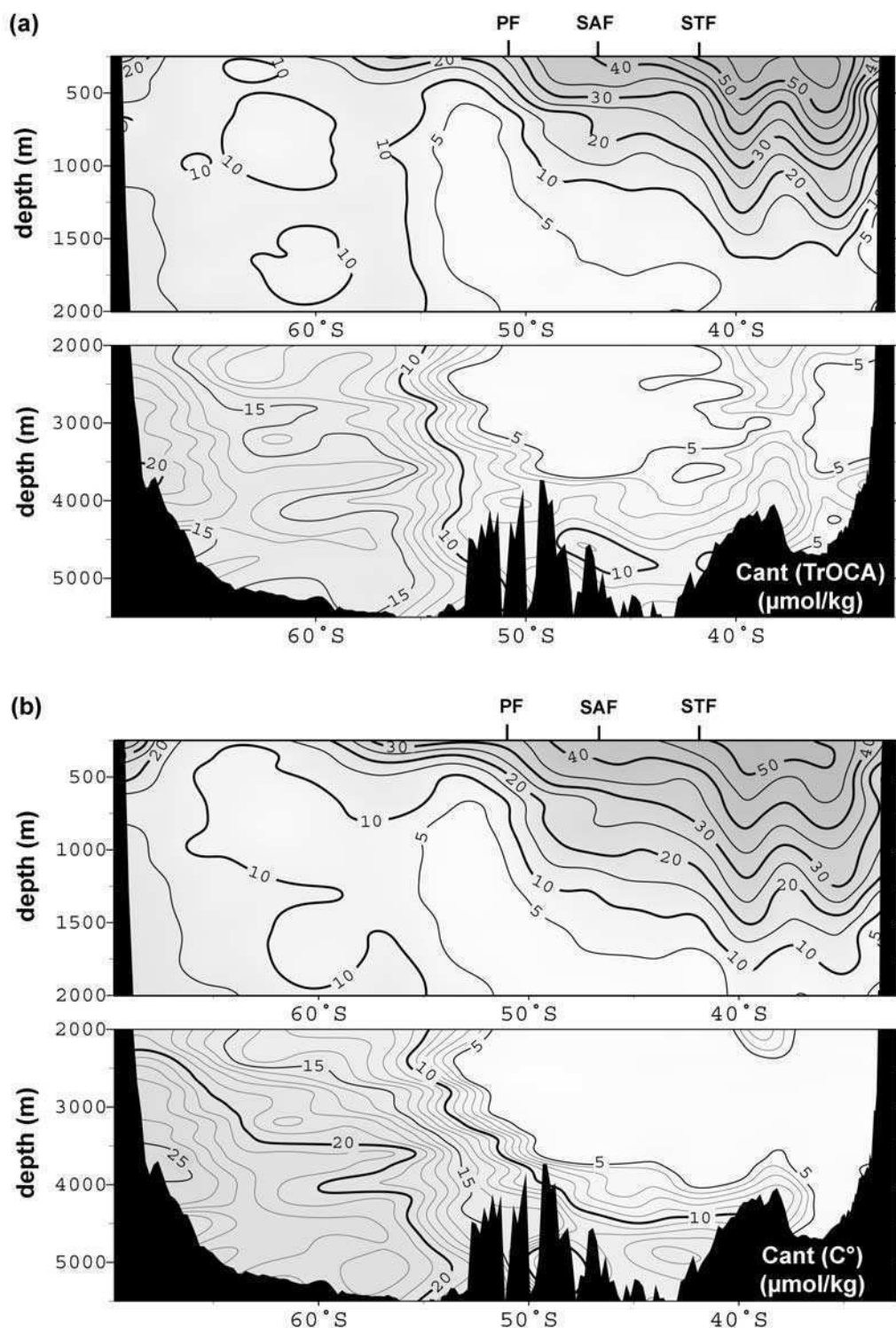
[1989] showed that similar mixing and thermohaline circulation mechanisms are operating in the Weddell Sea and in Prydz Bay. It is therefore reasonable to consider a mean oxygen disequilibrium (α) as representative of these two formation sites. In the TrOCA method, no assumption is done about oxygen saturation. This means that the oxygen disequilibrium observed in ice-covered surface waters must be implicitly parameterized in equation (13).

[22] When comparing different methods it is important to use the same parameterizations so that differences are only attributed to methodology. However this was not possible here for the Redfield ratios because they are part of the computation of TrOCA<sup>0</sup>, ΔC<sup>0,REF</sup> and ΔC<sup>dis</sup>. Since we use the TrOCA<sup>0</sup> parameterization estimated by *Touratier and Goyet* [2004b] and ΔC<sup>dis</sup> values published by *Sabine et al.* [1999], we must keep the same ratios as those used in these studies. *Touratier and Goyet* [2004a, 2004b] choose the C/O<sub>2</sub> and N/O<sub>2</sub> ratios estimated by *Körtzinger* [2001], giving a coefficient of 0.8 associated with oxygen. *Sabine et al.* [1999] used a coefficient of 0.73 obtained from the ratios estimated by *Anderson and Sarmiento* [1994]. In order to test the sensibility of C<sup>ant</sup> estimates to different Redfield ratios we performed the C<sup>0</sup> method using either 0.73 or 0.8. We obtained small differences in C<sup>ant</sup> (<5 μmol/kg) because the impact of changing the Redfield ratios partially cancels out when subtracting the reference term ΔC<sup>0,REF</sup>. We expect this is also true for the TrOCA method and the ΔC\* method.

### 2.4. Uncertainties and Error Assessment

[23] All three methods are based on the assumption that ocean dynamics and biology as well as air-sea interactions remained unchanged on decadal to centennial timescale. This is also the case when employing ocean models forced with climatologies (e.g., OCMIP1 [*Orr et al.*, 2001]). Regional observations on multidecadal timescale have given evidence that the ocean did not operate at a steady state [e.g., *Wong et al.*, 1999; *Matear et al.*, 2000; *Andreev and Watanabe*, 2002; *Gille*, 2002]. However, large uncertainties are still associated with the long-term variability of ocean processes and the error of C<sup>ant</sup> estimates when assuming steady state may not be significant if only small changes have occurred in the last centuries. In all three methods it is also assumed that oxygen and alkalinity are not affected by anthropogenic forcing and climate change.

[24] Each method is subjected to random errors from measurements (O<sub>2</sub>, TA, and DIC) and from predictions (O<sub>2</sub><sup>sat</sup>, TA<sup>0</sup>, C<sup>0,obs</sup>, ΔC<sup>0,REF</sup>, ΔC<sup>dis</sup> and TrOCA<sup>0</sup>). Table 1 recapitulates the random errors estimated for CIVA-2 data and predictions listed above. A detailed error analysis can be found in *Sabine et al.* [1999], *Lo Monaco et al.* [2005], and *Touratier and Goyet* [2004b]. These analyses show that the random error associated with each parameter listed in Table 1 translates into a relatively small error on C<sup>ant</sup> estimates: the maximum errors obtained in these studies



**Figure 4.** Distribution of anthropogenic CO<sub>2</sub> (C<sup>ant</sup> in μmol/kg) estimated in the Southern Ocean along 30°E (WOCE line I6) using three different methods: (a) the TrOCA method, (b) the preformed DIC (C<sup>0</sup>) method, and (c) the ΔC\* method.

are 6.1 μmol/kg for the ΔC\* method, 6.0 μmol/kg for the C<sup>0</sup> method and 5.9 μmol/kg for the TrOCA method. If the first two estimates could apply in our study, the error given for the original TrOCA method needs to be reevaluated because we use a different parameterization for TrOCA<sup>0</sup>.

On the basis of *Touratier and Goyet* [2004b, equation [7]] and random errors estimated in our study (Table 1), we calculated a maximum error of 2.5 μmol/kg for C<sup>ant</sup> derived from TrOCA. These error analysis do not include systematic errors associated with the choice of the refer-



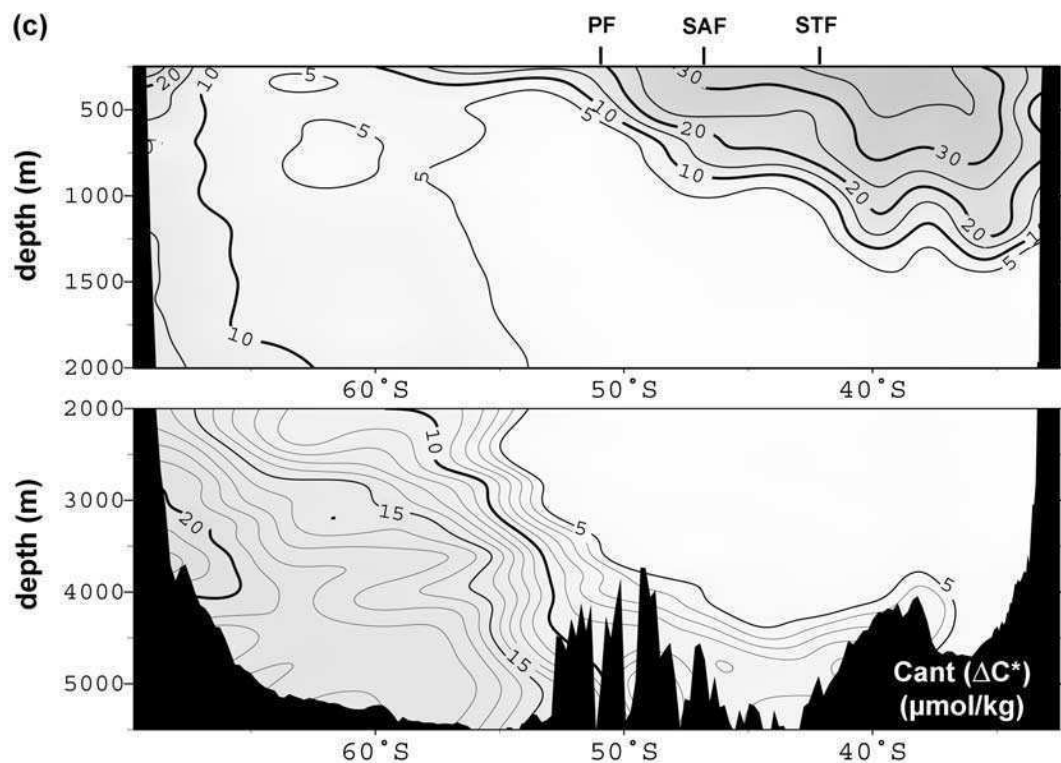


Figure 4. (continued)

ence and  $C/O_2$  and  $N/O_2$  ratios. As discussed before, the use of different ratios results in small differences in  $C^{\text{ant}}$  estimates ( $<5 \mu\text{mol/kg}$  when using the  $C^0$  method). Concerning the choice of the reference water, the potential systematic error is difficult to assess but clues can be obtained when comparing the distribution of  $C^{\text{ant}}$  estimated with all three methods since three different reference were used.

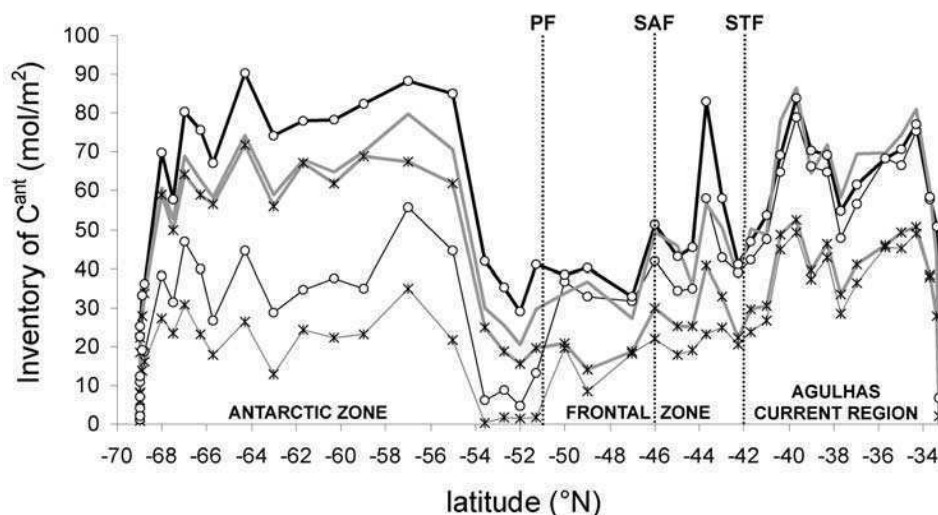
### 3. Results and Discussion

#### 3.1. Distribution of Anthropogenic CO<sub>2</sub>

[25] Anthropogenic CO<sub>2</sub> ( $C^{\text{ant}}$ ) is estimated along 30°E in the Southern Ocean (WOCE line I6, 1996) using the three methods described above: the recently developed TrOCA method and the “historical”  $C^0$  and  $\Delta C^*$  methods corrected for oxygen disequilibrium [Lo Monaco et al., 2005]. The distributions of  $C^{\text{ant}}$  obtained with these three methods are very similar (Figure 4). In the North, the meandering structure of  $C^{\text{ant}}$  isolines observed down to 2000 m is generated by the return branch of the Agulhas Current flowing back to the Indian Ocean near 40°S [Gordon, 2003]. A deep penetration of  $C^{\text{ant}}$  occurs north of the polar front (51°S) down to about 1500 m, associated with the subduction of mode and intermediate waters. The deepest penetration of  $C^{\text{ant}}$  is found between 35°S and 40°S where mode and intermediate waters converge. Significant concentrations of  $C^{\text{ant}}$  are also detected in bottom waters flowing north of the Indian-Atlantic ridge ( $>5 \mu\text{mol/kg}$ ) below the uncontaminated North Atlantic Deep Water (NADW) in the Agulhas-Natal basin. South of 50°S,  $C^{\text{ant}}$

concentrations in subsurface waters are lower than in the north due to both the strong stratification of the water column attributed to the presence of Winter Water near 200 m and the upwelling of deep waters with low  $C^{\text{ant}}$  concentrations. Minimum concentrations are found in the upper Circumpolar Deep Water (upper CDW) lying between 500 and 1000 m. In AABW,  $C^{\text{ant}}$  concentrations are high both along the Antarctic slope (20–25  $\mu\text{mol/kg}$ ) and in the Weddell-Enderby basin ( $>15 \mu\text{mol/kg}$ ).

[26] The comparison of  $C^{\text{ant}}$  distributions obtained north of the polar front provides a way to discuss differences among the methods without concern about oxygen disequilibrium. In the northern part of the section, the TrOCA and  $C^0$  methods give very similar response both in term of the magnitude and gradients. The deepening of the 10  $\mu\text{mol/kg}$   $C^{\text{ant}}$  isoline toward the north, for example, is in line with the deepening of the 27.5 isopycnal ( $\sigma_\theta$ ) for both the TrOCA method (down to 1600 m (Figure 4a)) and the  $C^0$  method (down to 1700 m (Figure 4b)). Small differences are observed in the core of AAIW ( $\sigma_\theta = 27.1$ –27.5) where  $C^{\text{ant}}$  estimates are about 5–7  $\mu\text{mol/kg}$  higher with the  $C^0$  method. Larger differences are found with the  $\Delta C^*$  method whose  $C^{\text{ant}}$  estimates are always lower than those obtained from the two other methods. In Figure 4c the 10  $\mu\text{mol/kg}$  isoline only reaches 1400 m due to both lower  $C^{\text{ant}}$  estimates and the sharp gradient observed between isopycnal 27.25 and 27.5. The highest disagreement is found in the lower part of AAIW where  $C^{\text{ant}}$  estimates are 10 to 20  $\mu\text{mol/kg}$  lower with the  $\Delta C^*$  method. Note however that differences between the  $\Delta C^*$  method and the two other methods are smaller in the upper part of AAIW



**Figure 5.** Inventories of anthropogenic CO<sub>2</sub> ( $C^{\text{ant}}$ ) estimated in the Southern Ocean along 30°E (WOCE line 16). The inventory obtained with the TrOCA method (shaded bold line) is compared to inventories estimated using the back-calculation methods:  $C^0$  method (black lines and circles) and  $\Delta C^*$  method (shaded lines and star symbols). The back-calculation technique was performed assuming either oxygen equilibrium in all surface waters (thin lines) or 12% undersaturation in ice-covered surface waters (bold lines and symbols).

(between 5 and 10  $\mu\text{mol/kg}$ ). It then appears that the  $\Delta C^*$  method gives systematically lower  $C^{\text{ant}}$  concentrations along shallow isopycnal surfaces, i.e., where the air-sea disequilibrium of CO<sub>2</sub> is deduced from CFC-12 data ( $\Delta C^{*(t)}$  in equation (12)). The limitation of using CFCs as an analog for  $C^{\text{ant}}$  has been discussed by numerous authors [e.g., Wallace *et al.*, 1994; Thomas and England, 2002; Matear *et al.*, 2003]. Here, the main difficulty is that the CFC age method is not straightforward for water masses older than 40 years as found below the 27.25 isopycnal. This is the reason why Sabine *et al.* [1999] used a combination of the mean  $\Delta C^{*(t)}$  and  $\Delta C^{*,\text{REF}}$  to estimate the CO<sub>2</sub> disequilibrium at intermediate density levels. This artifact creates a sharp gradient of  $C^{\text{ant}}$  near the 27.25 isopycnal where the largest disagreement with the other methods is detected.

[27] In NADW a different pattern is found: the TrOCA method gives slightly higher  $C^{\text{ant}}$  estimates than the back-calculation methods (about 5  $\mu\text{mol/kg}$  higher). This small offset must be due to the choice of the reference water. We believe that since the two back-calculation methods reach a close agreement in NADW, there might be a systematic error in the computation of TrOCA<sup>0</sup> which would have led to overestimate  $C^{\text{ant}}$  concentrations in deep waters by about 5  $\mu\text{mol/kg}$ . In the old Circumpolar Deep Water (upper CDW) the TrOCA method also leads to relatively higher  $C^{\text{ant}}$  when the two back-calculation methods reach a closer agreement.

[28] The comparison of  $C^{\text{ant}}$  estimates in Antarctic deep and bottom waters shows similar offsets than at midlatitudes:  $C^{\text{ant}}$  estimates obtained with the TrOCA method stand between those obtained with the  $C^0$  method (the highest) and the  $\Delta C^*$  method (the lowest). These results show that differences exist between  $C^{\text{ant}}$  estimated from the three different methods, highlighting the methodological uncertainty. An important result is that relatively high

concentrations of  $C^{\text{ant}}$  are detected with all three methods in AABW flowing along the Antarctic slope, in the Weddell-Endersby basin and below the cores of uncontaminated NADW in the Agulhas-Natal basin. This appears to be coherent with the distribution of CFCs observed along the same line [Lo Monaco *et al.*, 2005]. We believe that since the distributions of  $C^{\text{ant}}$  present a general agreement, results obtained in this study give the broad picture of what is the real distribution of  $C^{\text{ant}}$  in the Southern Ocean. The differences observed among the three methods give a taste of the uncertainties attached to  $C^{\text{ant}}$  inventories.

### 3.2. Inventories of Anthropogenic CO<sub>2</sub>

[29] Inventories of  $C^{\text{ant}}$  are calculated at each station by integrating  $C^{\text{ant}}$  concentrations from the surface down to the bottom (column inventories). Note that none of the three methods is reliable at the surface and within the mixed layer. However, it is expected that  $C^{\text{ant}}$  concentrations are rather homogeneous in the mixed layer at least during winter. We therefore assume constant  $C^{\text{ant}}$  concentrations in the mixed layer and the values calculated at 500 m north of 47°S or 200 m in the south were extended up to the surface. This introduces a potential bias in surface estimates of  $C^{\text{ant}}$  that should not exceed 10  $\mu\text{mol/kg}$ . Integrating this error over 200 m or 500 m results in a relatively small uncertainty on  $C^{\text{ant}}$  inventories: about 2  $\text{molC/m}^2$  south of 47°S and 5  $\text{molC/m}^2$  in the north. This systematic error has to be added to the random error associated with  $C^{\text{ant}}$  estimates: considering a mean signal-to-noise ratio of 30% on  $C^{\text{ant}}$  concentrations, the random error on  $C^{\text{ant}}$  inventories ranges between  $\pm 18$  and  $\pm 27 \text{ molC/m}^2$  south of the polar front and between  $\pm 6$  and  $\pm 21 \text{ molC/m}^2$  in the north.

[30] Figure 5 compares the inventories of  $C^{\text{ant}}$  obtained using all three methods. North of the polar front, inventories of  $C^{\text{ant}}$  obtained using the  $\Delta C^*$  method are about 20  $\text{molC/m}^2$

lower than those obtained using the TrOCA and C<sup>0</sup> methods. The good agreement obtained between the TrOCA and C<sup>0</sup> methods is the result of a combination of slightly different concentrations in AAIW, NADW and AABW that cancel out each other. In the back-calculation methods, the formulation of the preformed oxygen is corrected in order to take into consideration a mean oxygen undersaturation  $\alpha = 12\%$  in ice-covered surface waters. To evaluate the impact of the oxygen saturation correction, we have also performed a standard back-calculation by assuming full equilibrium in surface oxygen ( $\alpha = 0$ , thin lines in Figure 5). Note that the preformed oxygen correction only has an impact south of the polar front. If the oxygen disequilibrium issue is neglected, inventories of C<sup>ant</sup> calculated south of the polar front with the back-calculation methods (thin lines) are much lower than inventories estimated using the TrOCA method. In the TrOCA method, no assumption is done about oxygen saturation, thus providing a basis to which back-calculation methods can be compared. When preformed oxygen is corrected for air-sea disequilibrium in ice-covered waters, inventories of C<sup>ant</sup> increase up to between 60 and 90 molC/m<sup>2</sup>, in good agreement with the TrOCA method (shaded bold line).

[31] Orr *et al.* [2001] compared simulations of C<sup>ant</sup> in four different ocean models. Simulations were performed during the first phase of the Ocean Carbon cycle Model Intercomparison Project (OCMIP1). Inventories of C<sup>ant</sup> predicted by these models in the Atlantic Ocean show the highest disagreement around 50°N and south of 30°S, in regions where water mass formation occurs (mode, intermediate, deep and bottom waters). Model estimates range between 20 and 40 molC/m<sup>2</sup> in the subtropical/subantarctic band and between 10 and 45 molC/m<sup>2</sup> south of 50°S. In the framework of OCMIP1, ocean model results are compared with inventories of C<sup>ant</sup> estimated by Gruber [1998] using the  $\Delta C^*$  method, which are similar to inventories obtained from the standard  $\Delta C^*$  method use in our study (thin shaded line with star symbols in Figure 5). Orr *et al.* [2001] concluded that all four ocean models overestimate the penetration of C<sup>ant</sup> in the Southern Ocean. However, when we corrected the preformed oxygen for disequilibrium in ice-covered surface waters, C<sup>ant</sup> inventories triple south of 50°S up to about 60 molC/m<sup>2</sup> (bold lines), suggesting that all four models might actually underestimate the penetration of C<sup>ant</sup> in the Southern Ocean.

#### 4. Conclusion

[32] The storage of anthropogenic CO<sub>2</sub> into the Southern Ocean was evaluated using three data-based methods: the recently developed TrOCA approach and the “historical” back-calculation methods. A correction is proposed for the back-calculation technique in order to take into account the oxygen disequilibrium observed in surface waters covered with ice. Despite different methodologies, similar results are obtained for both the distribution and the inventory of anthropogenic CO<sub>2</sub> at the Indian-Atlantic boundary. The most important result is that larger inventories of anthropogenic CO<sub>2</sub> are found in the Antarctic zone (south of 51°S) as compared to the mid latitude region with all three methods. This result is opposed to what was obtained in most previous data-based and model studies. However, it is

coherent with recent results obtained at the Indian-Pacific boundary (WOCE line SR3) showing relatively high anthropogenic CO<sub>2</sub> concentrations in bottom waters along the Antarctic slope [Sabine *et al.*, 2002] and a significant increase of excess CO<sub>2</sub> on a 28 years period [McNeil *et al.*, 2001]. All these results suggest that the storage of anthropogenic CO<sub>2</sub> in the southern high latitudes could be much larger than what is currently believed [e.g., Sabine *et al.*, 2004]. Comparing the data-based distribution and inventories of anthropogenic CO<sub>2</sub> with current global model estimates is a next step that will help validate ocean general circulation models used to predict future changes in the ocean carbon sink and how the ocean might impact in a high-CO<sub>2</sub> world.

[33] **Acknowledgments.** The CIVA-2 and OISO cruises were conducted onboard the R/V *Marion-Dufresne* (IPEV). The CIVA-2 cruise was supported by CNRS/INSU (as part of PNEDC and WOCE-France programs) and by IPEV. The OISO project is supported by INSU, IPEV, and IPSL. We thank the captain and crew of the R/V *Marion-Dufresne*, B. Ollivier (IPEV), for his permanent help during the CIVA-2 and OISO cruises as well as all participants onboard who helped for sampling and measurements. We also thank two anonymous reviewers for their constructive comments.

#### References

- Anderson, L. A., and J. L. Sarmiento (1994), Redfield ratios of remineralization determined by nutrient data analysis, *Global Biogeochem. Cycles*, 8, 65–80.
- Anderson, L. G., O. Holby, R. Lindegren, and M. Ohlson (1991), The transport of anthropogenic carbon dioxide into the Weddell Sea, *J. Geophys. Res.*, 96, 16,679–16,687.
- Andreev, A., and S. Watanabe (2002), Temporal changes in dissolved oxygen of the intermediate water in the subarctic North Pacific, *Geophys. Res. Lett.*, 29(14), 1680, doi:10.1029/2002GL015021.
- Benson, B. B., and D. Krause Jr. (1980), The concentration and isotopic fractionation of gases dissolved in fresh water in equilibrium with the atmosphere, *Limnol. Oceanogr.*, 25, 662–671.
- Bopp, L., P. Monfray, O. Aumont, J.-L. Dufresne, H. Le Treut, G. Madec, L. Terray, and J. C. Orr (2001), Potential impact of climate change on marine export production, *Global Biogeochem. Cycles*, 15, 81–99.
- Brewer, P. G. (1978), Direct observation of the oceanic CO<sub>2</sub> increase, *Geophys. Res. Lett.*, 5, 997–1000.
- Broecker, W. S. (1974), “NO” a conservative water-mass tracer, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 23, 100–107.
- Chen, C. T. A. (1982), On the distribution of anthropogenic CO<sub>2</sub> in the Atlantic and Southern Oceans, *Deep Sea Res.*, 29, 563–580.
- Chen, C. T. A. (1993), The oceanic anthropogenic CO<sub>2</sub> sink, *Chemosphere*, 27, 1041–1064.
- Chen, C. T. A., and F. J. Millero (1979), Gradual increase of oceanic CO<sub>2</sub>, *Nature*, 277, 205–206.
- Coatanoan, C., N. Metz, M. Fieuz, and B. Coste (1999), Seasonal water mass distribution in the Indonesian throughflow entering the Indian Ocean, *J. Geophys. Res.*, 104, 20,801–20,826.
- Donohue, K. A., and J. M. Toole (2003), A near-synoptic survey of the southwest Indian Ocean, *Deep Sea Res.*, 50, 1893–1931.
- Friedlingstein, P., J.-L. Dufresne, P. M. Cox, and P. Rayner (2003), How positive is the feedback between climate change and the carbon cycle?, *Tellus, Ser. B*, 55, 692–700.
- Gibson, J. A. E., and T. W. Trull (1999), Annual cycle of fCO<sub>2</sub> under sea-ice and in open water in Prydz Bay, east Antarctica, *Mar. Chem.*, 66, 187–200.
- Gille, S. (2002), Warming of the Southern Ocean since the 1950s, *Science*, 295, 1275–1277.
- Gordon, A. L. (2003), Oceanography: The browniest retroflection, *Nature*, 421, 904–905.
- Goyet, C., R. Adams, and G. Eiseheid (1998), Observed increase of anthropogenic CO<sub>2</sub> in the tropical Atlantic Ocean, *Mar. Chem.*, 60, 49–61.
- Goyet, C., C. Coatanoan, G. Eiseheid, T. Amaoka, K. Okuda, R. Healy, and S. Tsunogai (1999), Spatial variation of total CO<sub>2</sub> and total alkalinity in the northern Indian Ocean: A novel approach for the quantification of anthropogenic CO<sub>2</sub> in seawater, *J. Mar. Res.*, 57, 135–163.
- Gruber, N. (1998), Anthropogenic CO<sub>2</sub> in the Atlantic Ocean, *Global Biogeochem. Cycles*, 12, 165–191.



- Gruber, N., J. L. Sarmiento, and T. F. Stocker (1996), An improved method for detecting anthropogenic CO<sub>2</sub> in the oceans, *Global Biogeochem. Cycles*, **10**, 809–837.
- Hall, T. M., D. W. Waugh, T. W. N. Haine, P. E. Robbins, and S. Khaliwala (2004), Estimates of anthropogenic carbon in the Indian Ocean with allowance for mixing and time-varying air-sea CO<sub>2</sub> disequilibrium, *Global Biogeochem. Cycles*, **18**, GB1031, doi:10.1029/2003GB002120.
- Holfort, J., K. M. Johnson, B. Schneider, G. Siedler, and D. W. R. Wallace (1998), Meridional transport of dissolved inorganic carbon in the South Atlantic Ocean, *Global Biogeochem. Cycles*, **12**, 479–499.
- Ito, T., M. J. Follows, and E. A. Boyle (2004), Is AOU a good measure of respiration in the oceans?, *Geophys. Res. Lett.*, **31**, L17305, doi:10.1029/2004GL020900.
- Körtzinger, A. (2001), Redfield ratios revisited: Removing the biasing effect of anthropogenic CO<sub>2</sub>, *Limnol. Oceanogr.*, **46**, 964–970.
- Körtzinger, A., L. Mintrop, and J. C. Duinker (1998), On the penetration of anthropogenic CO<sub>2</sub> into the North Atlantic Ocean, *J. Geophys. Res.*, **103**, 18,681–18,689.
- Körtzinger, A., M. Rhein, and L. Mintrop (1999), Anthropogenic CO<sub>2</sub> and CFCs in the North Atlantic Ocean: A comparison of man-made tracers, *Geophys. Res. Lett.*, **26**, 2065–2068.
- Lee, K., et al. (2003), An updated anthropogenic CO<sub>2</sub> inventory in the Atlantic Ocean, *Global Biogeochem. Cycles*, **17**(4), 1116, doi:10.1029/2003GB002067.
- Lo Monaco, C., N. Metzl, A. Poisson, C. Brunet, and B. Schauer (2005), Anthropogenic CO<sub>2</sub> in the Southern Ocean: Distribution and inventory at the Indian-Atlantic boundary (World Ocean Circulation Experiment line 16), *J. Geophys. Res.*, **110**, C06010, doi:10.1029/2004JC002643.
- Mantisi, F., C. Beauverger, A. Poisson, and N. Metzl (1991), Chlorofluoromethanes in the western Indian sector of the Southern Ocean and their relations with geochemical tracers, *Mar. Chem.*, **35**, 151–167.
- Matear, R. J., A. C. Hirst, and B. I. McNeil (2000), Changes in dissolved oxygen in the Southern Ocean with climate change, *Geochim. Geophys. Res.*, **1**, doi:10.1029/2000GC000086.
- Matear, R. J., C. S. Wong, and L. Xie (2003), Can CFCs be used to determine anthropogenic CO<sub>2</sub>?, *Global Biogeochem. Cycles*, **17**(1), 1013, doi:10.1029/2001GB001415.
- McNeil, B. I., B. Tilbrook, and R. J. Matear (2001), Accumulation and uptake of anthropogenic CO<sub>2</sub> in the Southern Ocean, south of Australia between 1968 and 1996, *J. Geophys. Res.*, **106**, 31,431–31,445.
- Middleton, J. H., and S. E. Humphries (1989), Thermohaline structure and mixing in the region of Prydz Bay, Antarctica, *Deep Sea Res., Part A*, **36**, 1255–1266.
- Orr, J. C., et al. (2001), Estimates of anthropogenic carbon uptake from four three-dimensional global ocean models, *Global Biogeochem. Cycles*, **15**, 43–60.
- Orsi, A. H., W. M. Smethie Jr., and J. L. Bullister (2002), On the total input of Antarctic waters to the deep ocean: A preliminary estimate from chlorofluorocarbon measurements, *J. Geophys. Res.*, **107**(C8), 3122, doi:10.1029/2001JC000976.
- Pérez, F. F., M. Álvarez, and A. F. Ríos (2002), Improvements on the back-calculation technique for estimating anthropogenic CO<sub>2</sub>, *Deep Sea Res., Part I*, **49**, 859–875.
- Poisson, A., and C. T. A. Chen (1987), Why is there little anthropogenic CO<sub>2</sub> in Antarctic Bottom Water?, *Deep Sea Res.*, **34**, 1255–1275.
- Rintoul, S. R., C. W. Hughes, and D. Olbers (2001), The Antarctic Circumpolar Current system, in *Ocean Circulation and Climate*, edited by G. Siedler, J. Church, and J. Gould, pp. 489–520, Elsevier, New York.
- Ríos, A. F., X. A. Álvarez-Salgado, F. F. Pérez, L. S. Bingler, J. Aristegui, and L. Mémerly (2003), Carbon dioxide along WOCE line A14: Water masses characterization and anthropogenic entry, *J. Geophys. Res.*, **108**(C4), 3123, doi:10.1029/2000JC000366.
- Sabine, C. L., and R. A. Feely (2001), Comparison of recent Indian Ocean anthropogenic CO<sub>2</sub> estimates with a historical approach, *Global Biogeochem. Cycles*, **15**, 31–42.
- Sabine, C. L., R. M. Key, K. M. Johnson, F. J. Millero, A. Poisson, J. L. Sarmiento, D. W. R. Wallace, and C. D. Winn (1999), Anthropogenic CO<sub>2</sub> inventory of the Indian Ocean, *Global Biogeochem. Cycles*, **13**, 179–198.
- Sabine, C. L., R. A. Feely, R. M. Key, J. L. Bullister, F. J. Millero, K. Lee, T.-H. Peng, B. Tilbrook, T. Ono, and C. S. Wong (2002), Distribution of anthropogenic CO<sub>2</sub> in the Pacific Ocean, *Global Biogeochem. Cycles*, **16**(4), 1083, doi:10.1029/2001GB001639.
- Sabine, C. L., et al. (2004), The oceanic sink for anthropogenic CO<sub>2</sub>, *Science*, **305**, 367–371.
- Schodlok, M. P., C. B. Rodehacke, H. H. Hellmer, and A. Beckmann (2001), On the origin of the deep CFC maximum in the eastern Weddell Sea: Numerical model results, *Geophys. Res. Lett.*, **28**, 2859–2862.
- Shiller, A. M. (1981), Calculating the oceanic CO<sub>2</sub> increase: A need for caution, *J. Geophys. Res.*, **86**, 11,083–11,088.
- Shiller, A. M. (1982), Reply, *J. Geophys. Res.*, **87**, 2086.
- Thomas, H., and M. H. England (2002), Different oceanic features of anthropogenic CO<sub>2</sub> and CFCs, *Naturwissenschaften*, **89**, 399–403.
- Tomeczak, M. (1981), A multi-parameter extension of temperature/salinity diagram techniques for the analysis of non-isopycnal mixing, *Prog. Oceanogr.*, **10**, 147–171.
- Touratier, F., and C. Goyet (2004a), Definition, properties, and Atlantic Ocean distribution of the new tracer TrOCA, *J. Mar. Syst.*, **46**, 169–179.
- Touratier, F., and C. Goyet (2004b), Applying the new TrOCA approach to estimate the distribution of anthropogenic CO<sub>2</sub> in the Atlantic Ocean, *J. Mar. Syst.*, **46**, 181–197.
- van Aken, H. M., H. Ridderinkhof, and W. P. M. de Ruijter (2004), North Atlantic deep water in the south-western Indian Ocean, *Deep Sea Res., Part I*, **51**, 755–776.
- Wallace, D. W. R. (2001a), Introduction to special section: Ocean measurements and models of carbon sources and sinks, *Global Biogeochem. Cycles*, **15**, 3–10.
- Wallace, D. W. R. (2001b), Storage and transport of excess CO<sub>2</sub> in the oceans: The JGOFS/WOCE global CO<sub>2</sub> survey, in *Ocean Circulation and Climate*, edited by G. Siedler, J. Church, and J. Gould, pp. 489–520, Elsevier, New York.
- Wallace, D. W. R., P. Beining, and A. Putzka (1994), Carbon tetrachloride and chlorocarbons in the South Atlantic Ocean, 19°S, *J. Geophys. Res.*, **99**, 7803–7819.
- Wanninkhof, R., S. C. Doney, T.-H. Peng, J. L. Bullister, K. Lee, and R. A. Feely (1999), Comparison of methods to determine the anthropogenic CO<sub>2</sub> invasion into the Atlantic Ocean, *Tellus, Ser. B*, **51**, 511–530.
- Watson, A. J., D. C. E. Bakker, A. J. Ridgwell, P. W. Boyd, and C. S. Law (2000), Effect of iron supply on Southern Ocean CO<sub>2</sub> uptake and implications for glacial atmospheric CO<sub>2</sub>, *Nature*, **407**, 730–734.
- Weiss, R. F., H. G. Östlund, and H. Craig (1979), Geochemical studies of the Weddell Sea, *Deep Sea Res., Part A*, **26**, 1093–1120.
- Wong, A. P. S., N. L. Bindoff, and A. Forbes (1998), Ocean-ice shelf interaction and possible bottom water formation in Prydz Bay, Antarctica, *Antarct. Res. Ser.*, **75**, 173–187.
- Wong, A. P. S., N. L. Bindoff, and J. A. Church (1999), Large-scale freshening of intermediate waters in the Pacific and Indian Oceans, *Nature*, **400**, 440–443.

C. Goyet and F. Touratier, Laboratoire de Biophysique et Dynamique des Systèmes Intégrés, Université de Perpignan, F-66860 Perpignan, France. (cgoyet@univ-perp.fr; touratie@univ-perp.fr)

C. Lo Monaco, N. Metzl, and A. Poisson, Laboratoire d'Océanographie et du Climat: Expérimentations et Approches Numériques, Université Pierre et Marie Curie, case 134, 4 place Jussieu, F-75252 Paris Cedex 5, France. (lomonaco@ccr.jussieu.fr; metzl@ccr.jussieu.fr; apoisson@ccr.jussieu.fr)

---

## **ANNEXE 3 :**

**Lo Monaco et Metzl (2005), CLIVAR Exchanges**

---



Finally, strong eddy activity is associated with instabilities of the main currents and other dynamical fronts. The Agulhas Current System has the highest eddy kinetic energy (EKE) of the global ocean, and EKE maximums are located along the main axes of the meandering Agulhas Retroflexion and the ACC (Le Traon and Morrow, 2001). Eddy mixing can be important in the diffusion of tracers, and in the transport of properties across the SAF.

In a separate study we investigate the primary sources of heat to mode water and the importance of eddies to the heat balance of mode water (Sallee et al. 2005).

#### Acknowledgements

The ARGO data were collected and made freely available by the International ARGO Project and the national programs that contribute to it. ([www.argo.ucsd.edu](http://www.argo.ucsd.edu), [argo.jcommops.org](http://argo.jcommops.org)). ARGO is a pilot program of the Global Ocean Observing System. This study was partially supported by the French PATOM and Coriolis programs, and by NSF grants OCE-0336697 and OCE-0117618 to KS.

#### References

- R.E. Davis, 2005: Intermediate-depth Circulation of the Indian and South Pacific Oceans measured by autonomous floats. *J. Phys. Oceanog.*, 35:583–707, 2005.
- R.A. Fine. Circulation of Antarctic Intermediate Water in the South Indian Ocean. *Deep Sea Res.*, Part I, 40:2021–2042, 1993.
- S. T. Gille. Float observations of the Southern Ocean: Part 1. Estimating mean fields, bottom velocities, and topographic steering. *J. Phys. Oceanog.*, 33:1167–1181, 2003.
- K. Hanawa and L. Talley. Ocean Circulation and Climate, chapter Mode Waters, pages 373–386. G. Siedler and J. Church, editors, *International Geophysics Series*, Academic Press, 2001.
- Y. Ichikawa, Y. Takatsuki, K. Mizuno, N. Shikama, and K. Takeuchi. Estimation of drifting velocity and error at parking depth for the ARGO float. Technical report, Argo Technical Report, FY2001, 2002.
- T. Keffer. The ventilation of the world's oceans: maps of the potential vorticity field. *J. Phys. Oceanog.*, 15:509–523, 1985. P.Y. Le Traon and R. Morrow. Satellite Altimetry and Earth Sciences, chapter Ocean currents and eddies, pages 171–215. Academic Press, 2001.
- M. C. McCarthy and L. D. Talley. Three-dimensional potential vorticity structure in the Indian Ocean. *J. Geophys. Res.*, 104:13251–13267, 1999.
- M. S. McCartney. The subtropical recirculation of mode waters. *J. Mar. Res.*, 40, suppl.:427–464, 1982.
- A.H. Orsi, T. Whitworth III, and W.D. Nowlin Jr. On the meridional extent and fronts of the Antarctic Circumpolar Current. *Deep Sea Res.*, Part II, 42:641–673, 1995.
- J.B. Sallee, N. Wienders, R. Morrow, and K. Speer. Formation of Subantarctic Mode Water in the Southeastern Indian Ocean. *Ocean Dynamics*, in Review, 2005.
- D. T. Sandwell and B. Zhang. Global mesoscale variability from the Geosat Exact Repeat Mission: correlation with ocean depth. *J. Geophys. Res.*, 94:17971–17984, 1989.
- M P Schodlock, M Tomczak, and N White. Deep sections through the South Australian Basin and across the Australian–Antarctic Discordance. *Geophys. Res. Lett.*, 24:2785–2788, 1997.
- K. G. Speer, H.J. Isemer, and A. Biastoch. Water mass formation from revised COADS data. *J. Phys. Oceanog.*, 25:2444–2457, 1995.
- L. Stramma. The South Indian Ocean Current. *J. Phys. Oceanog.*, 22:421–430, 1992.
- L.D. Talley. The South Atlantic: Present and Past Circulation, chapter Antarctic Intermediate Water in the South Atlantic, pages 219–238. G. Wefer, W.H. Berger, G. Siedler and D. Webb, Springer-Verlag, 1999.

## The Carbon Cycle In Mode Waters Of The Southern Indian Ocean: Anthropogenic Vs. Natural Changes

C. Lo Monaco and N. Metzl

Laboratoire d'Océanographie et du Climat: (LOCEAN/ IPSL CNRS) Université P. et M. Curie, France

Corresponding author: [lomonaco@ccr.jussieu.fr](mailto:lomonaco@ccr.jussieu.fr)

#### Introduction

The ocean carbon cycle is closely linked to climate. The ocean's uptake of anthropogenic CO<sub>2</sub> regulates the increase of this greenhouse gas in the atmosphere and thus global warming. In turn, the rate of the ocean's uptake of CO<sub>2</sub> is affected by climate-induced changes in biogeochemical and physical ocean processes. Global models have shown that the Southern Ocean is of particular interest here both because it is where most anthropogenic CO<sub>2</sub> enters the ocean and because it will be particularly sensitive to future climate change. However, the Southern Ocean is also the region where the highest disagreements exist among different ocean carbon models (Orr et al., 2001) and between models coupling the global carbon cycle with climate change (Friedlingstein et al., 2003). In that context, long-term observations of carbon dioxide in the Southern Ocean and data-based studies of the carbon uptake and its variability represent important steps to validate current ocean carbon models and to reduce uncertainties attached to climate change predictions. As part of the long-term observational OISO project, started in 1998 onboard the R.S.S.

Marion-Dufresne (IPEV), several hydrographic stations were conducted in the Southern Indian ocean and corresponding Antarctic sector (figure 1). One aim of the project was to complement WOCE stations occupied in 1995 in this area, to reoccupy historical stations (GEOCECS, INDIGO) and investigate the seasonality of the oceanic carbon properties (summer and winter data). In this note, we focus on recent results obtained in mode waters in this region. Both the spatial and temporal evolution of anthropogenic carbon accumulated by the ocean are analyzed.

#### A large-scale view of anthropogenic carbon in mode waters

Subantarctic Mode Water (SAMW) is formed during the deep winter mixing that occurs north of the Subantarctic Front (45–50°S) and sinks at intermediate depth (500–800m) towards low latitudes, thus providing a privileged path for the penetration of anthropogenic CO<sub>2</sub> into the ocean interior. Current observation-based methods for estimating the ocean's uptake of anthropogenic carbon (C<sup>ant</sup>) agree on a large accumulation of C<sup>ant</sup> in SAMW, both for cumulated uptake since the pre-industrial period (20–40 μmol/kg, Sabine et al., 2004; Lo Monaco et al.,

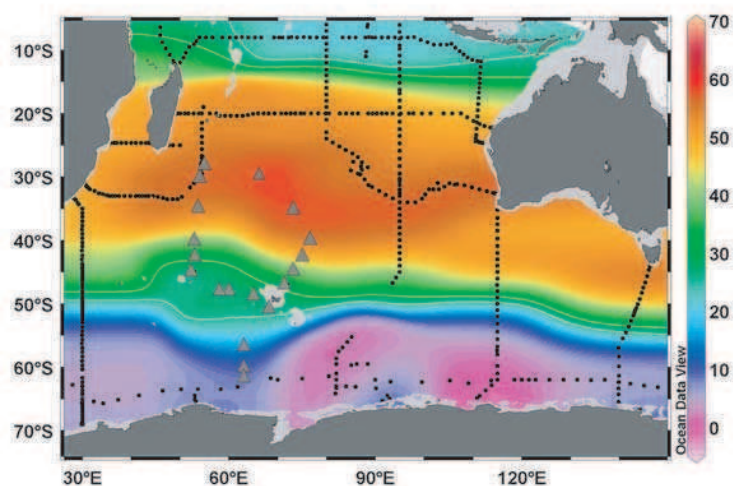


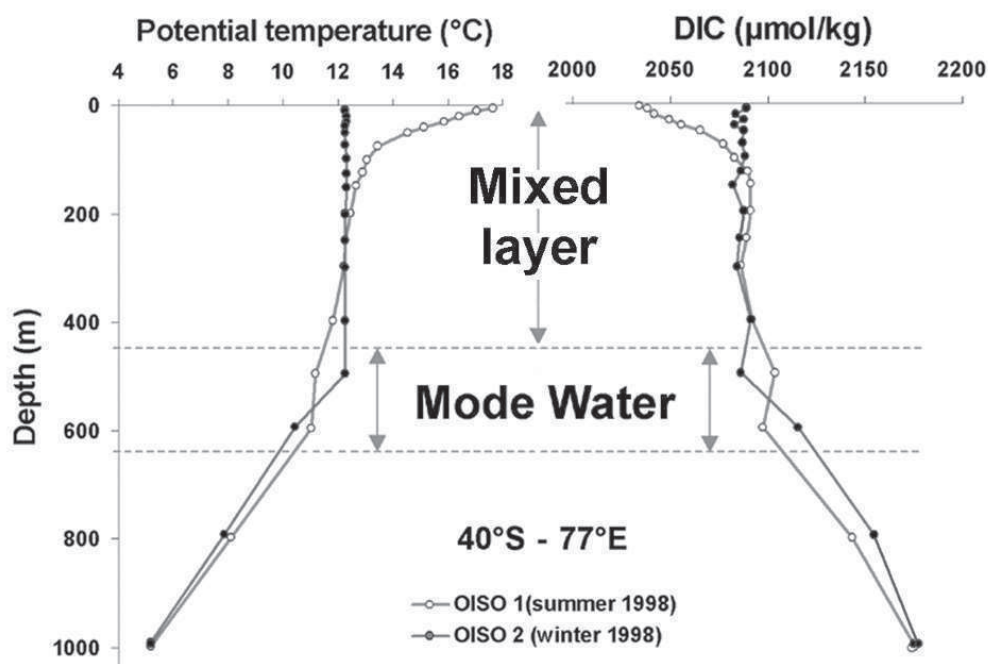
Figure 1: Distribution of anthropogenic carbon ( $C^{ant}$ ) in the Indian Ocean at 500m. For this map we have merged the WOCE 1995-1996 data (Key et al., 2004; black circles) and observations obtained during OISO cruises (1998-2001, triangles). High  $C^{ant}$  concentrations are detected in the Subtropical/Subantarctic band (20-45°S), corresponding to the spreading of mode waters (STMW in the west and SEI-SAMW in the east). A strong  $C^{ant}$  gradient follows the circumpolar frontal system shifted southward from South-Africa to Tasmania (white lines = 25 and 30  $\mu\text{mol/kg}$ ). South of the Polar Front (50°S-55°S)  $C^{ant}$  concentrations at 500m are much lower than north of the front. The back-calculation method used to derive  $C^{ant}$  is described by Lo Monaco et al. (2005a)..

2005a,b) and for decadal increase (20-25  $\mu\text{mol/kg}$  over the last three decades, McNeil et al., 2001). An example of the basin-scale distribution of anthropogenic carbon at 500m depth is presented in Figure 1. The inclusion of new OISO data in the South-West Indian Ocean highlights the link between the  $C^{ant}$  distribution and well known frontal/circumpolar features. For example,  $C^{ant}$  values around 25-30  $\mu\text{mol/kg}$  (white lines on figure 1) follow the southward shift of the Subantarctic/Polar Fronts system from 50°E to 150°E. High concentrations of anthropogenic carbon at latitude 20-40°S are closely linked to the spreading of mode waters. In the Indian Ocean, both Subtropical Mode Waters (STMW) in the west and South-Eastern Indian Subantarctic Mode Waters (SEI-SAMW) in the east have been well identified (Hanawa et al., 2000). Since characteristics and formation rates of mode water are linked to natural variabilities or controlled by climate change forcing (Wong et al., 1999), one might expect the oceanic carbon cycle to also be subject to changes in this region (rapid changes or trends). However,  $C^{ant}$  data-based methods do not account for natural or climate-induced changes in biogeochemical and physical processes. Instead, one must consider variations of dissolved inorganic carbon (DIC) which result from both the increase in  $C^{ant}$  and changes in the ocean carbon cycle.

#### Temporal variation of anthropogenic carbon in SAMW

In order to investigate the decoupling between anthropogenic uptake by the ocean and carbon cycle natural variability, we have analyzed changes in DIC and  $C^{ant}$  by comparing data collected in the Subantarctic Zone of the central Indian region (75-80°E) during INDIGO (1985) and OISO (1998-2000) cruises. In this area, near the mode water formation region, observations indicate that very deep mixing occurs in winter (up to 520m around 40°S in 1998, Figure 3) and one might expect to observe a relatively large anthropogenic signal and perhaps variabilities linked to natural or climate change processes. The potential temperature-salinity diagram shows no difference in SAMW over 15 years (density = 26.75-26.9), while changes are observed in the mixed layer (warming) and in Antarctic Intermediate Water (freshening). In the same zone, below the seasonal mixed layer, we observed an increase of 7  $\mu\text{mol/kg}$  for DIC concentrations over the 15-years period. The increase in  $C^{ant}$  over the same period is estimated to be around 14  $\mu\text{mol/kg}$  (Figure 3). Different methods were used to estimate  $C^{ant}$  (see details in Lo Monaco et al., 2005b) all leading to the same conclusion: the accumulation of anthropogenic carbon in SAMW from the mid-eighties to the end of the nineties was larger than the observed DIC changes. The difference between

Figure 2 : Profiles of potential temperature and DIC measured during summer and winter 1998 in the Subantarctic Zone of the Central Indian Ocean (OISO cruises). In this region, the winter season is characterized by a deep mixing (up to 520m at the end of august 1998). This results in an homogeneous layer persisting around 500-600m during summer, the Subantarctic Mode Water (SAMW)..





direct DIC measurements and indirect  $C^{ant}$  calculations ( $-7 \mu\text{mol/kg}$ ) represents a rather low residual relatively to the precision of DIC measurements ( $2 \mu\text{mol/kg}$  at best). However, one may also interpret this difference as a record of recent natural variability, such as an imprint of biological activity changes in the Subantarctic Zone where it has been suggested that primary productivity has decreased since the eighties (Gregg et al., 2003). Changes in water mass formation or winter deep mixing due to recent warming may also play a role in explaining the differences between the anthropogenic carbon signal and natural or climate-induced variability of DIC. These preliminary results present important issues. First, observed changes of the ocean carbon cycle must not be interpreted only as anthropogenic carbon, otherwise this could create significant errors in global ocean anthropogenic carbon inventories. Secondly, the separation between the observed total carbon variations and the anthropogenic signal will help to determine the effect of external forcing and/or climate change impact on the complex ocean carbon cycle. We believe this could only be achieved through a very close coupling between observationalists and modellers. For these issues, specifically addressed in the Southern Ocean region, CLIVAR, SOLAS and IPY programs will hopefully help different communities to work together.

#### Acknowledgements

The long-term observational project OISO is supported by three Institutes in France, INSU, IPEV and IPSL. We would like to thank the directors of these Institutes for supporting this project over many years. Thanks to captains and crews onboard the R.S.S. Marion-Dufresne and TAAF operational chiefs during the windy winter cruises. Warm thanks to many colleagues at IPEV, LBCM and LOCEAN for their help during the cruises. This work was also recently supported by the national program PNEDC-CLIVAR (CANTEMIS project).

#### References

- Friedlingstein, P., J.-L. Dufresne, P.M. Cox, and P. Rayner, 2003: How positive is the feedback between climate change and the carbon cycle? *Tellus*, 55B, 692-700.
- Gregg, W.W., M.E. Conkright, P. Giroux, J.E. O'Reilly, and N.W. Casey, 2003: Ocean primary production and climate: global decadal changes. *Geophys. Res. Letters*, 30(15), 1809.
- Hanawa, K., and L.D. Talley, 2000: Mode Waters. *Ocean Circulation and Climate*. Editors G. Siedler and J. Church, International Geophysics Series, Academic Press.
- Key, R.M., A. Kozyr, C. Sabine, K. Lee, R. Wanninkhof, J. Bullister, R. Feely, F. Millero, C. Mordy, and T.-H. Peng, 2004: A global ocean carbon climatology: Results from Global Data Analysis Project (GLODAP). *Global Biogeochem. Cycles*, 18(4), doi:10.1029/2004GB002247.
- Lo Monaco, C., N. Metzl, A. Poisson, C. Brunet, and B. Schauer, 2005a: Anthropogenic CO<sub>2</sub> in the Southern Ocean: distribution and inventory at the Indian-Atlantic boundary (WOCE line I6). *J. Geophys. Res.*, 110, doi:10.1029/2004JC002643.
- Lo Monaco, C., C. Goyet, N. Metzl, A. Poisson, and F. Touratier, 2005b: Distribution and inventory of anthropogenic CO<sub>2</sub> in the Southern Ocean: comparison of three data-based methods. *J. Geophys. Res.*, 110, doi:10.1029/2004JC002571.
- McNeil, B.I., B. Tilbrook, and R.J. Matear, 2001: Accumulation and uptake of anthropogenic CO<sub>2</sub> in the Southern Ocean south of Australia between 1968 and 1996. *J. Geophys. Res.*, 106, 31431-31445.
- Orr, J.C., et al., 2001: Estimates of anthropogenic carbon uptake from four three-dimensional global ocean models. *Global Biogeochem. Cycles*, 15, 43-60.
- Sabine, C., et al., 2004: The oceanic sink for anthropogenic CO<sub>2</sub>. *Science*, 305, 367-371.
- Wong, A.P., N.L. Bindoff, and J.A. Church, 1999: Large-scale freshening of intermediate waters in the Pacific and Indian oceans. *Nature*, 400, 440-443.

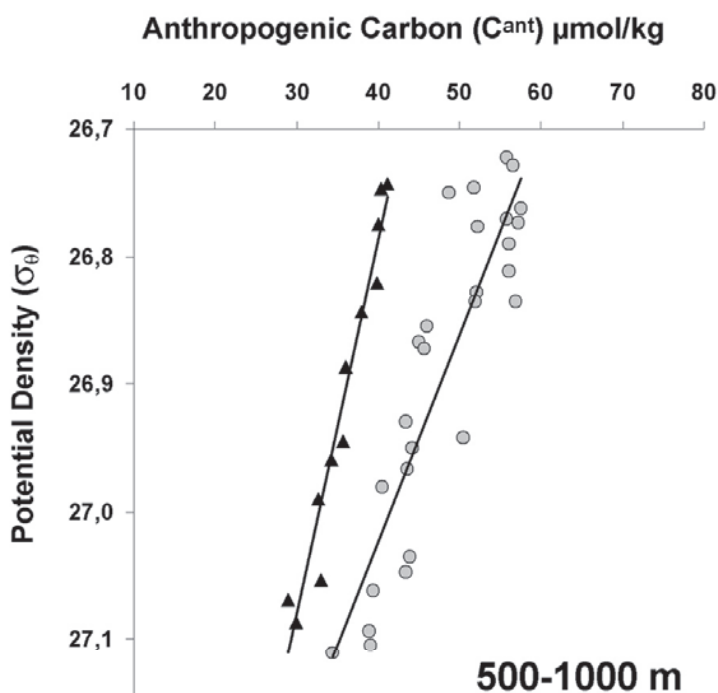


Figure 3 : Temporal evolution of anthropogenic carbon ( $C^{ant}$ ) as a function of density estimated in the South Indian Ocean (region 30-45°S, 70-80°E). In SAMW, below the winter mixed layer,  $C^{ant}$  increase from about 40  $\mu\text{mol/kg}$  in 1985 (INDIGO, triangles) to 54  $\mu\text{mol/kg}$  in 1998-2001 (OISO, circles).



---

## **ANNEXE 4 :**

**Lo Monaco et Metzl (2005), CARBOOCEAN Work Package 9**

---



## CARBOOCEAN Work Package 9

Dans le cadre du programme européen CARBOOCEAN, un groupe de travail a été constitué dans le but d'identifier les méthodes optimales pour évaluer les inventaires de carbone anthropique dans l'océan à partir des observations et d'appliquer ces méthodes pour quantifier les inventaires de carbone anthropique dans l'Océan Atlantique (WorkPackage 9). Pour identifier les masses d'eau dans lesquelles les méthodes diagnostiques donnent des résultats différents et tenter d'en comprendre l'origine, il a été décidé d'appliquer ces différentes méthodes à un même jeu de données qui se compose d'une section méridienne couvrant tout le bassin Atlantique, de la Mer du Nord à l'Océan Austral, et d'une section zonale (Figure 1). Nous avons été invité à participer à cet exercice d'inter-comparaison réalisé pour six méthodes diagnostiques. Les résultats que nous avons obtenus avec la méthode du carbone préformé sont présentés ici, après une brève description de la méthode et des paramétrisations utilisées. Un article présentant l'ensemble des résultats est actuellement en préparation (Vazquez-Rodriguez, Lo Monaco, Touratier, Waugh, Bellerby, Goyet, Metzl, Pérez et Ríos. Anthropogenic Carbon in the Atlantic Ocean: a comparison between six data-based methods).

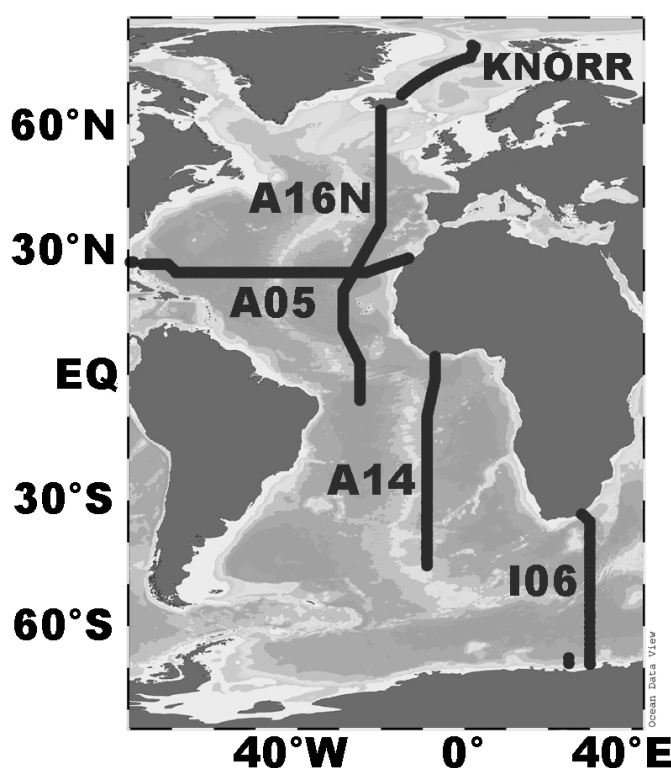


Figure 1 : Données utilisées dans l'exercice d'inter-comparaison de méthodes de calcul du carbone anthropique réalisé (CARBOOCEAN W.P.9) : WOCE A05 (1992), WOCE A16N (1993), WOCE A14 (1995), WOCE I06 (1996) et KNORR (2002).



INTERCOMPARISON OF ANTHROPOGENIC CARBON  
OBSERVATION-BASED ESTIMATES (WP9)

---

PREFORMED DIC METHOD

Claire Lo Monaco and Nicolas Metzl

Laboratoire d'Océanographie et du Climat : Expérimentations et Approches Numériques /  
Institut Pierre Simon Laplace (LOCEAN / IPSL), Université Pierre et Marie Curie

Contact : [lomonaco@ccr.jussieu.fr](mailto:lomonaco@ccr.jussieu.fr)

LOCEAN, Université Pierre et Marie Curie, case 134

4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 5, France

# PREFORMED DIC METHOD

Anthropogenic carbon ( $C^{\text{ant}}$ ) is estimated using the preformed DIC method, a back-calculation technique developed by Brewer (1978) and Chen and Millero (1979). This method has been tested in various regions of the world ocean by A. Chen and co-workers (e.g. Chen, 1982 ; Poisson and Chen, 1987 ; Chen et al., 1990 ; Chen, 1993) and more recently in the North Atlantic Ocean by Körtzinger et al. (1998 and 1999) and in the Southern Ocean by Lo Monaco et al. (2005). In the latter study, the method was improved in order to allow oxygen disequilibrium with the atmosphere, as recommended by Ito et al. (2004), and an optimum multiparameter (OMP) analysis was used to determine the relative contributions of northern and southern waters to the observed properties.

## 1. METHOD

The preformed DIC ( $C^0$ ) method is based on the same general equation as the  $\Delta C^*$  method developed by Gruber et al. (1996):

$$C^{\text{ant}} = \text{DIC} - C^{\text{bio}} - C^{0,\text{PI}} \quad (1)$$

where  $C^{\text{bio}}$  is the DIC regenerated through biological processes and  $C^{0,\text{PI}}$  is the preindustrial preformed DIC.

### 1.1. Biological contribution: $C^{\text{bio}}$

$C^{\text{bio}}$  is estimated in the same manner as for the  $\Delta C^*$  method, except for water masses formed in the southern high latitudes where ice-coverage limits the air-sea gas exchange of oxygen, creating a significant deviation from oxygen saturation concentration ( $O_2^{\text{sat}}$ ) in surface waters. For this reason Ito et al. (2004) recommended to use the true oxygen utilization (TOU) defined as the difference between preformed and measured oxygen ( $O_2^0 - O_2$ ) rather than AOU ( $O_2^{\text{sat}} - O_2$ ), giving the following formulation for  $C^{\text{bio}}$ :

$$C^{\text{bio}} = 0.73 (O_2^0 - O_2) + 0.5 (TA - TA^0) \quad (2)$$



## 1.2. Preindustrial preformed DIC: $C^{0,PI}$

$C^{0,PI}$  is estimated by using an old water mass formed before the industrial era as a reference. This particular water, a priori free from anthropogenic carbon, has imprinted the preindustrial preformed DIC in the region where it was formed ( $[C^{0,PI}]_{REF} = [DIC - C^{bio}]_{REF}$ ). It is assumed that the difference in preformed DIC between the formation region of the reference water and any region has remained constant so that the difference in preformed DIC currently observed ( $C^{0,obs} - [C^{0,obs}]_{REF}$ ) can be used to estimate  $C^{0,PI}$  in any region, as follows :

$$C^{0,PI} = [DIC - C^{bio}]_{REF} + C^{0,obs} - [C^{0,obs}]_{REF} \quad (3)$$

## 1.3. Anthropogenic carbon: $C^{ant}$

The following formulation is obtained for  $C^{ant}$  by combining equations (1), (2) and (3):

$$C^{ant} = DIC - 0.73 (O_2^0 - O_2) - 0.5 (TA - TA^0) - C^{0,obs} - \Delta C_{REF}^0 \quad (4)$$

where  $\Delta C_{REF}^0$  is the reference term defined as follows :

$$\Delta C_{REF}^0 = [DIC - 0.73 (O_2^0 - O_2) - 0.5 (TA - TA^0) - C^{0,obs}]_{REF} \quad (5)$$

Parameterizations used for preformed oxygen, alkalinity and DIC are given in the following section, as well calculation of the reference term.

## 2. PARAMETERIZATIONS

### 2.1. Preformed oxygen : $O_2^0$

In most regions of the world ocean, including the North Atlantic, surface waters are close to equilibrium with the atmosphere ( $O_2^0 = O_2^{sat}$ ). In the Southern Ocean, the upwelling of deep waters depleted in oxygen results in surface oxygen depletion as large as 50  $\mu\text{mol/kg}$  (Poisson

and Chen, 1897). The error made on  $C^{\text{bio}}$  (and consequently  $C^{\text{ant}}$ ) when assuming oxygen saturation could be as large as 36  $\mu\text{mol/kg}$ .

The following formulation is used to estimate the preformed oxygen :

$$O_2^0 = O_2^{\text{sat}} - \alpha k O_2^{\text{sat}} \quad (6)$$

$O_2^{\text{sat}}$  is calculated after Benson and Krause (1980).  $\alpha$  is the mean oxygen under-saturation observed in ice-covered surface waters and  $k$  is the mixing ratio of ice-covered surface waters (if  $k=0$  then  $O_2^0 = O_2^{\text{sat}}$ ). We used the mean value  $\alpha=12\%$  calculated by Anderson et al. (1991) in ice shelf waters of the Weddell Sea. This number is in good agreement with the 50  $\mu\text{mol/kg}$  oxygen depletion measured by Poisson and Chen (1987) in the winter water of the Weddell Sea (10-15% undersaturation). The mixing ratio  $k$  is determined using a multiple end-member mixing model based on the optimum multiparameter (OMP) analysis (see section 2.4).

## 2.2. Preformed alkalinity and DIC: $TA^0$ and $C^{0,\text{obs}}$

Preformed DIC and alkalinity are predicted from potential temperature ( $\theta$ ), salinity ( $S$ ) and sometimes nutrients (phosphate or nitrate associated with oxygen :  $PO = 170 PO_4 + O_2$  and  $NO = 10.625 NO_3 + O_2$ ). Different predictions are used for waters formed in the southern and northern high latitudes.

Southern equations:

$$TA^0(S) = 0.0685 PO + 59.787 S - 1.448 \theta + 217.15 \quad (\pm 5.5 \mu\text{mol/kg}, r^2 = 0.96, n = 243)$$

$$C^{0,\text{obs}}(S) = -0.0439 PO + 42.79 S - 12.019 \theta + 739.83 \quad (\pm 6.3 \mu\text{mol/kg}, r^2 = 0.99, n = 428)$$

Northern equations:

$$TA^0(N) = 42.711 S + 1.265 \theta + 804.6 \quad (\pm 9.3 \mu\text{mol/kg}, r^2 = 0.92, n = 297)$$

$$C^{0,\text{obs}}(N) = 10.69 S + 0.306 NO + 1631.6 \quad (\pm 9.2 \mu\text{mol/kg}, r^2 = 0.79, n = 364)$$

Southern equations are from Lo Monaco et al. (2005). It was determined from winter data collected in surface waters (0-50 m) in the Atlantic and Indian oceans during the second half

of the 1990s (WOCE and OISO cruises). Northern equations were determined using subsurface measurements (50-150 m) from the Nordic Sea (KNORR cruise, 2002) and the North Atlantic between 30°N and 60°N (WOCE cruises). The northern equations used in Lo Monaco et al. (2005) are not suitable for the Nordic Sea because it was determined from WOCE data collected south of 60°N. Adding KNORR subsurface data leads to more realistic estimates in the Nordic Sea and improves the prediction in the North Atlantic by creating a zonal gradient in deep waters between the western and eastern basins (WOCE line A5). Note that in the South Atlantic very similar predictions are obtained in NADW when using either the northern equations given above or those used by Lo Monaco et al. (2005).

In the Nordic Sea,  $TA^0$  and  $C^{0,obs}$  are predicted using the northern equations given above. For WOCE lines,  $TA^0$  and  $C^{0,obs}$  are predicted using either the northern equations (in the upper ocean north of 30°N) or the southern equations (in the upper ocean south of 30°N) or a combination of both (in intermediate, deep and bottom waters) : in regions where NADW mixes with AABW or AAIW, the northern equations are used proportionally to the mixing ratio of northern waters (NADW) and the southern equations proportionally to the mixing ratio of southern waters (AABW+AAIW). The mixing ratios of AAIW, NADW and AABW are determined from the OMP analysis (section 2.4). Note that for WOCE line A5 we used NO instead of PO for the southern equations because very few phosphate data were collected in the eastern part of the basin during the cruise conducted in 1998 (AR01). However, a comparison of  $C^{ant}$  estimates obtained in the western part using either NO or PO shows differences lower than 1  $\mu\text{mol/kg}$ .

### 2.3. Reference term : $\Delta C^0_{REF}$

The reference term is calculated in a water mass containing a priori no anthropogenic carbon. We calculated  $\Delta C^0_{REF}$  in NADW flowing in the South Atlantic. This choice is consistent with the distribution of  $C^{ant}$  obtained in the eastern South Atlantic by Ríos et al. (2003) showing  $C^{ant}$  concentrations below the detection limit in deep waters. We obtained the mean value -51 ( $\pm 3$ )  $\mu\text{mol/kg}$  for  $\Delta C^0_{REF}$  in the cores of NADW detected along WOCE line A5 (mixing ratio >50%). This number results from  $[C^{0,PI}]_{REF} = 2105 (\pm 3) \mu\text{mol/kg}$  and  $[C^{0,obs}]_{REF} = 2156 (\pm 1) \mu\text{mol/kg}$ .

The absolute value of  $\Delta C_{\text{REF}}^0$  corresponds to the increase in preformed DIC in the source region (here the North Atlantic) since the preindustrial era ( $\Delta C_{\text{REF}}^0 = C^{0,\text{PI}} - C^{0,\text{obs}}$ ), i.e. the total amount of  $C^{\text{ant}}$  absorbed in surface waters at the time of observation.  $\Delta C_{\text{REF}}^0$  is time-dependent : if we use the preformed relationships determined by Chen et al. (1990) from data collected in 1981, the same value is obtained for  $[C^{0,\text{PI}}]_{\text{REF}}$  but  $[C^{0,\text{obs}}]_{\text{REF}}$  is lower (2152  $\mu\text{mol/kg}$ ), giving lower  $\Delta C_{\text{REF}}^0$  (-47  $\mu\text{mol/kg}$ ). No difference, however, is detected when using preformed relationships deduced from either WOCE (mid-1990s) or KNORR (2002), so that the same reference can be used here ( $\Delta C_{\text{REF}}^0 = -51 \mu\text{mol/kg}$ ).

## 2.4. OMP analysis

The optimum multiparametric (OMP) analysis (Tomczak, 1981) is used to determine the mixing ratio of ice-covered surface waters involved in the formation of Antarctic deep and bottom waters (section 2.1) and to separate waters formed in the North Atlantic (NADW) from waters formed in the Southern Ocean (AABW and AAIW) (section 2.2). Water types shown in the table below are taken from the literature : North Atlantic Deep Water (NADW) and Antarctic Bottom Water (AABW) are from Broecker et al. (1985), Winter Water (WW) is from Hoppema et al. (1999), Antarctic Intermediate Water (AAIW), South Atlantic Central Water (SACW) and Mediterranean Water (MW) are from Lee et al. (2003), North Atlantic Central Water (NACW) and Labrador Sea Water (LSW) are from Leffanue and Tomczak (2004) and North Indian Deep Water (NIDW) is from Donohue and Toole (2003).

Water Types:	NADW	AABW	WW	AAIW	SACW	MW	NACW	LSW	NIDW
Salinity	34.94	34.65	34.19	34.29	35.12	35.72	36.6	34.832	34.72
Theta (°C)	2.5	-0.8	-1.9	3.83	12.51	9.33	18.9	3.165	1.7
PO ( $\mu\text{mol/kg}$ )	457.9	622	649.9	583	352.6	382.9	232.5	490.3	563.8
O2 ( $\mu\text{mol/kg}$ )	280	256	337.1	229.6	211.5	187.5	190	305	172
PO4 ( $\mu\text{mol/kg}$ )	1.05	2.15	1.84	2.08	0.83	1.15	0.25	1.09	2.3
Si ( $\mu\text{mol/kg}$ )	14.6	117	-	28.43	4.39	9.42	2	9.1	-

### Mixing ratio of ice-covered surface waters (k in equation 6):

Ice-covered (oxygen depleted) surface waters are involved in the formation of AABW. According to Weiss et al. (1979), AABW is made of about 40% surface waters (WW and Ice Shelf Water) and 60% deep waters. In the deep ocean, k is set equal to 40%AABW. In subsurface waters of the Southern Ocean, k is set equal to WW.

### Mixing ratio of southern and northern waters (k(S) and k(N)):

Preformed alkalinity and DIC in equations 4 and 5 ( $TA^0$  and  $C^{0,obs}$ ) are a combination of the southern and northern equations given in section 2.2, as follows :

$$TA^0 = k(S).TA^0(S) + k(N).TA^0(N) \quad (7)$$

$$C^{0,obs} = k(S).C^{0,obs}(S) + k(N).C^{0,obs}(N) \quad (8)$$

k(S) is the relative contribution of southern waters (SACW, WW, AAIW, NIDW and AABW) and k(N) is the relative contribution of northern waters (NACW, MW, LSW and NADW). Note that  $k(N)+k(S)=1$ .

## **3. ERROR ASSESSMENT**

All data-based methods currently used to estimate the storage of anthropogenic  $CO_2$  in the ocean are based on a strong hypothesis about long-term ocean variability. It is assumed that ocean dynamics, biological activity and air-sea interactions don't change significantly on decadal to centennial time scales. Large uncertainties are still associated with the long-term variability of ocean processes and the error we make on  $C^{ant}$  estimates when assuming the steady state may not be significant if only small changes have occurred in the last centuries.

### **3.1. Systematic Errors**

The back-calculation technique described above is built on simplified biogeochemical concepts that can lead to potentially large errors on  $C^{ant}$  estimates. The error made on  $C^{bio}$  (and consequently on  $C^{ant}$ ) when inferred from AOU could be large in Antarctic deep and

bottom waters and it is therefore crucial to account for surface oxygen disequilibrium when resolving the distribution of  $C^{\text{ant}}$  in the Southern Ocean. A second source of systematic error in the formulation of  $C^{\text{bio}}$  lies in the choice of the Redfield ratios. However, using different ratios results in less than 10  $\mu\text{mol/kg}$  difference on  $C^{\text{ant}}$  estimates at intermediate depths and less than 5  $\mu\text{mol/kg}$  in deep and bottom waters (Sabine and Feely, 2001, figure 6).

### 3.2. Random Errors

The method is also subjected to random errors from measurements : (DIC, TA and  $\text{O}_2$ ) and from estimates ( $C^{\text{0,obs}}$ ,  $\text{TA}^0$ ,  $\text{O}_2^{\text{sat}}$ ,  $\Delta C^{\text{0,REF}}$ , mixing ratios and Redfield ratios). The uncertainty associated with the calculation of  $C^{\text{ant}}$  was estimated using a model of random error propagation based on the following random errors:

DIC	TA	$\text{O}_2$	$C^{\text{0,obs}}(\text{S})$	$C^{\text{0,obs}}(\text{N})$	$\text{TA}^0(\text{S})$	$\text{TA}^0(\text{N})$	$\text{O}_2^{\text{sat}}$	$\Delta C^{\text{0,REF}}$	k	C/ $\text{O}_2$	N/ $\text{O}_2$
2	4	1.1	6.3	9.2	5.5	9.3	4.6	3	10	0.092	0.008
$\mu\text{mol/kg}$	$\mu\text{mol/kg}$	$\mu\text{mol/kg}$	$\mu\text{mol/kg}$	$\mu\text{mol/kg}$	$\mu\text{mol/kg}$	$\mu\text{mol/kg}$	$\mu\text{mol/kg}$	$\mu\text{mol/kg}$	%		

Errors associated with  $C^{\text{0,obs}}$  and  $\text{TA}^0$  are the standard deviations of the southern and northern regressions in section 2.2. The error assigned to  $\text{O}_2^{\text{sat}}$  was estimated by comparing  $\text{O}_2^{\text{sat}}$  estimates with oxygen measurements in the surface layer. Note that we excluded all samples collected south of 60°S (oxygen undersaturation ( $\alpha$ ) > 10%) because the issue of highly undersaturated waters is regarded as a potential systematic error. For the reference term, the standard deviation from the mean  $\Delta C^{\text{0,REF}}$  is used. Note that  $\Delta C^{\text{0,REF}}$  is also subjected to a potential systematic error due to the choice of the reference water (here NADW), but it can not be estimated. The C/ $\text{O}_2$  and N/ $\text{O}_2$  ratios also are entitled to both random and systematic errors. Here we consider the random errors obtained by propagating uncertainties given by Anderson and Sarmiento (1994).

The overall random error associated with the calculation of  $C^{\text{ant}}$  range from 4 to 9  $\mu\text{mol/kg}$ , depending mainly on oxygen utilization (TOU): the error range between 4 and 6  $\mu\text{mol/kg}$  in waters where TOU < 100  $\mu\text{mol/kg}$ . Because most anthropogenic  $\text{CO}_2$  will be found in young waters where oxygen utilization is relatively low, it is reasonable to consider a mean uncertainty of 5  $\mu\text{mol/kg}$  attached to random errors.

## **REFERENCES:**

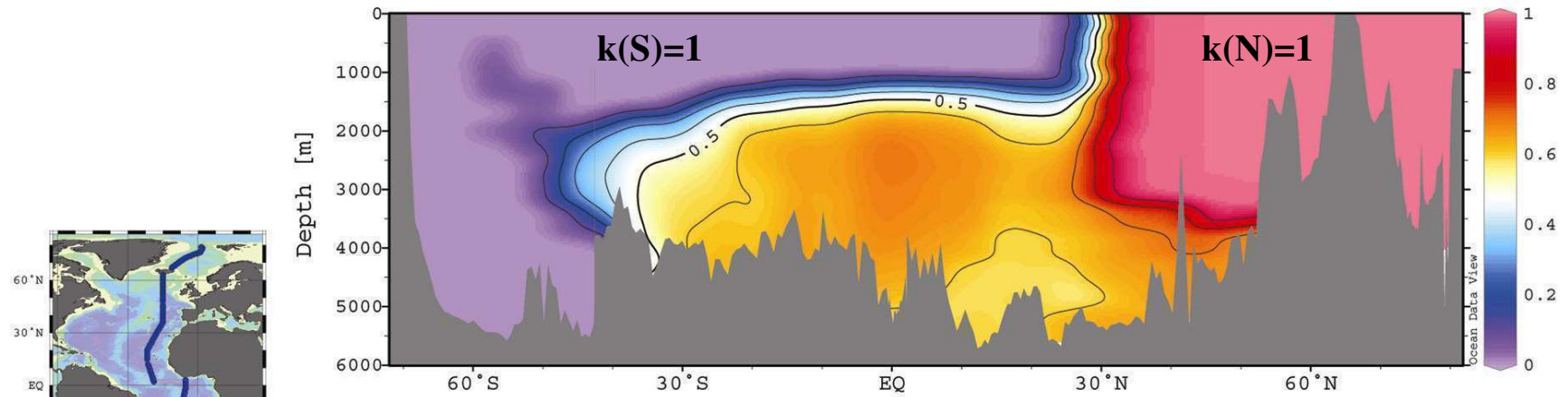
- Anderson, L.G., O. Holby, R. Lindegren and M. Ohlson, The transport of anthropogenic carbon dioxide into the Weddell Sea. *Journal of Geophysical Research*, 96 : 16679-16687, 1991.
- Anderson, L.A. and J.L. Sarmiento, Redfield ratios of remineralization determined by nutrient data analysis. *Global Biogeochemical Cycles*, 8 : 65-80, 1994.
- Benson, B.B. and D.J. Krause, The concentration and isotopic fractionation of gases dissolved in fresh water in equilibrium with the atmosphere, 1.Oxygen, *Limnology and Oceanography*, 25, 662-671, 1980.
- Brewer, P.G., Direct observation of the oceanic CO<sub>2</sub> increase. *Geophysical Research letters*, 5 : 997-1000, 1978.
- Broecker, W.S., T. Takahashi and T. Takahashi, Sources and flow patterns of deep-ocean waters as deduced from potential temperature, salinity, and initial phosphate concentration. *Journal of Geophysical Research*, 90 : 6925-6939, 1985.
- Chen, C.T.A., On the distribution of anthropogenic CO<sub>2</sub> in the Atlantic and Southern oceans. *Deep-Sea Research*, 29 : 563-580, 1982.
- Chen, C.T.A., The oceanic anthropogenic CO<sub>2</sub> sink, *Chemosphere*, 27 : 1041-1064, 1993.
- Chen, C.T.A. and F.J. Millero, Gradual increase of oceanic CO<sub>2</sub>. *Nature*, 277 : 205-206, 1979.
- Chen, C.T.A., E.P. Jones and K. Lin, Wintertime total carbon dioxide measurements in the Norwegian and Greenland Seas. *Deep Sea Research*, 37 : 1455-1473, 1990.
- Donohue, K.A. and J.M. Toole, A near-synoptic survey of the Southwest Indian Ocean. *Deep Sea Research*, 50 : 1893-1931, 2003.
- Gruber, N., J.L. Sarmiento and T.F. Stocker, An improved method to detect anthropogenic CO<sub>2</sub> in the oceans. *Global Biogeochemical Cycles*, 10 : 809-837, 1996.
- Hoppema, M., E. Fahrbach, M.H.C. Stoll and H.J.W. De Barr, Annual uptake of atmospheric CO<sub>2</sub> by the Weddell Sea derived from a surface layer balance, including estimations of entrainment and new production. *Journal of Marine System*, 19 : 219-233, 1999.
- Ito, T., M.J. Follows and E.A. Boyle, Is AOU a good measure of respiration in the oceans? *Geophysical Research letters*, 31, doi : 10.1029/2004GL020900, 2004.
- Körtzinger, A., L. Mintrop and J.C. Duinker, On the penetration of anthropogenic CO<sub>2</sub> into the North Atlantic Ocean. *Journal of Geophysical Research*, 103 : 18.681-18.689, 1998.

- Körtzinger, A., M. Rhein and L. Mintrop, Anthropogenic CO<sub>2</sub> and CFCs in the North Atlantic Ocean – A comparison of man-made tracers. *Geophysical Research Letters*, 26 : 2065-2068, 1999.
- Lee, K., S.D. Choi, G.H. Park, R. Wanninkhof, T.H. Peng, R.M. Key, C.L. Sabine, R.A. Feely, J.L. Bullister, and F.J. Millero, An updated anthropogenic CO<sub>2</sub> inventory in the Atlantic Ocean, *Global Biogeochemical cycles*, 17, doi: 10.1029/2003 GB002067, 2003.
- Leffanue H. and M. Tomczak , Using OMP analysis to observe temporal variability in water mass distribution. *Journal of Marine Systems*, 48 : 3-14, 2004.
- Lo Monaco, C., N. Metzl, A. Poisson, C. Brunet and B. Schauer, Anthropogenic CO<sub>2</sub> in the Southern Ocean : distribution and inventory at the Indian-Atlantic boundary (WOCE line I6). *Journal of Geophysical Research*, doi: 10.1029/2004JC002643, 2005.
- Poisson, A. and C.T.A. Chen, Why is there little anthropogenic CO<sub>2</sub> in Antarctic Bottom Water. *Deep Sea Research*, 34 : 1255-1275, 1987.
- Sabine, C.L., and R.A. Feely, Comparison of recent Indian Ocean anthropogenic CO<sub>2</sub> estimates with a historical approach. *Global Biogeochemical Cycles*, 15 : 31-42, 2001.
- Tomczak, M., A multi-parameter extension of temperature/salinity diagram techniques for the analysis of non-isopycnal mixing. *Progress in Oceanography*, 10 : 147-171, 1981.
- Weiss, R.F., H.G. Östlund and H. Craig, Geochemical studies of the Weddell Sea. *Deep Sea Research*, 26A : 1093-1120, 1979.

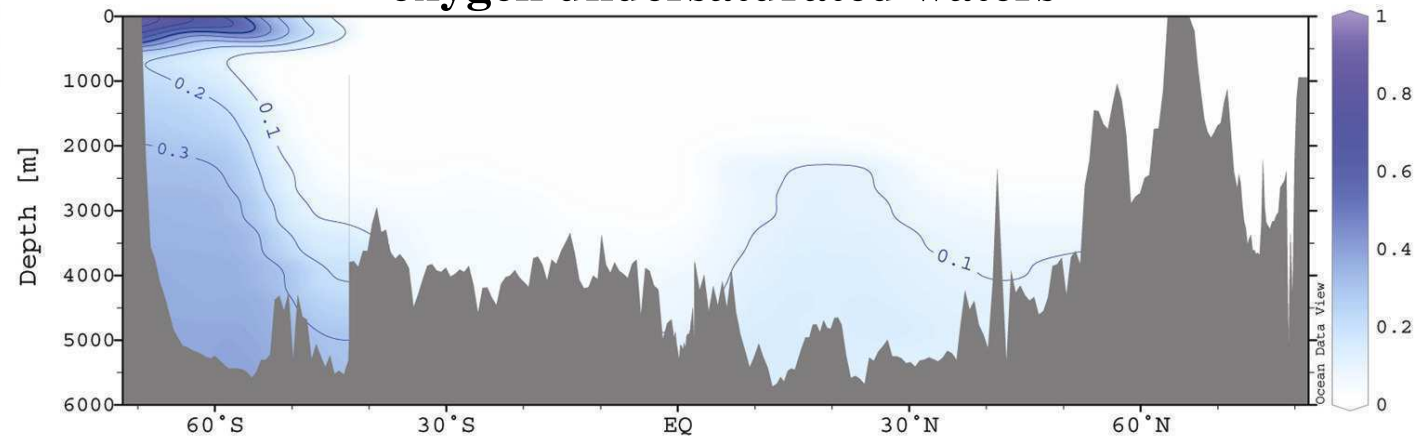


# OMP ANALYSIS

## southern and northern waters

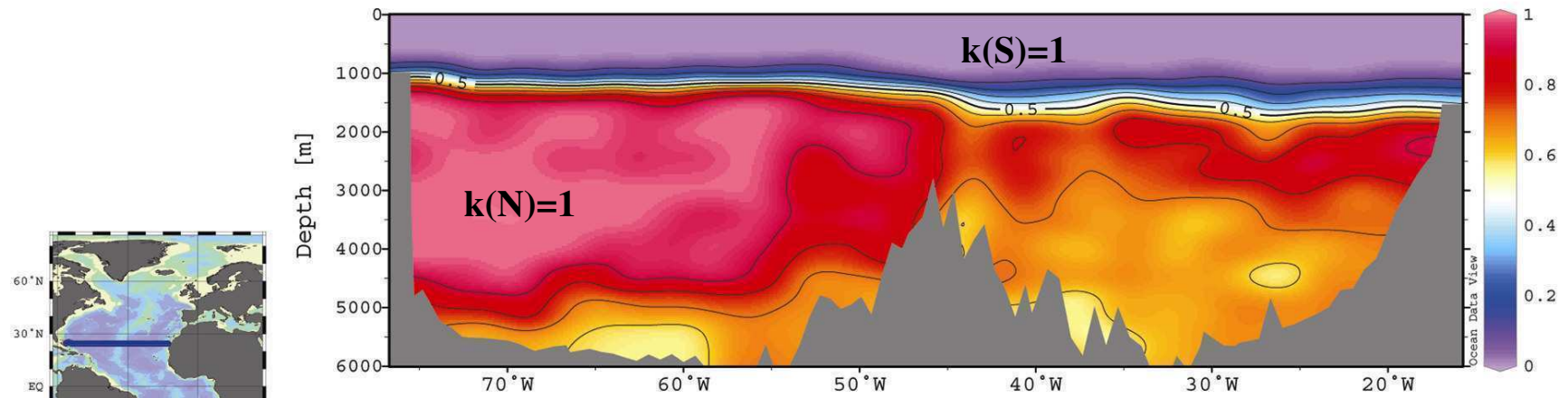


## oxygen undersaturated waters

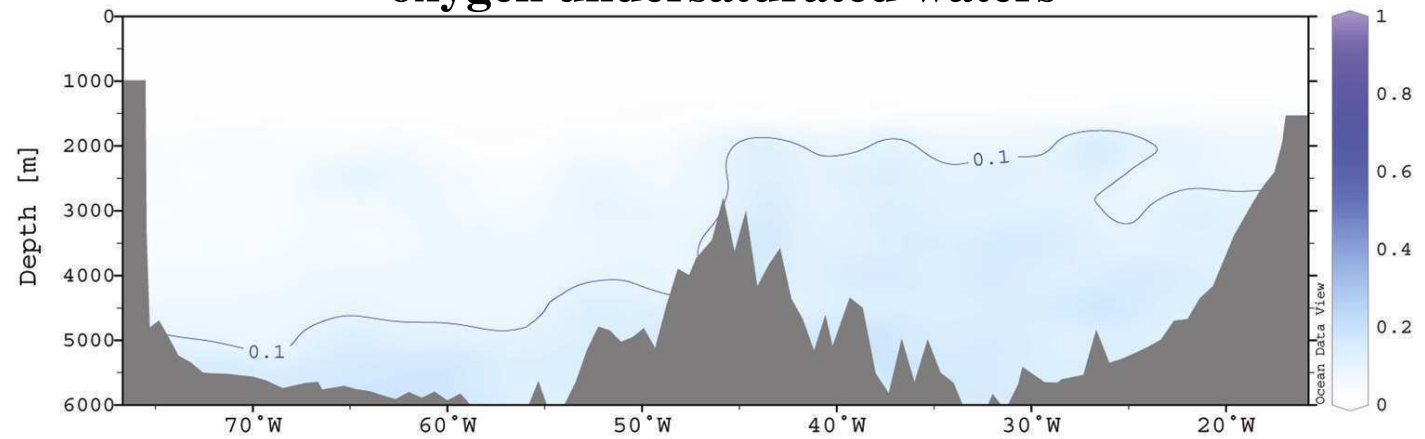


# OMP ANALYSIS

## southern and northern waters

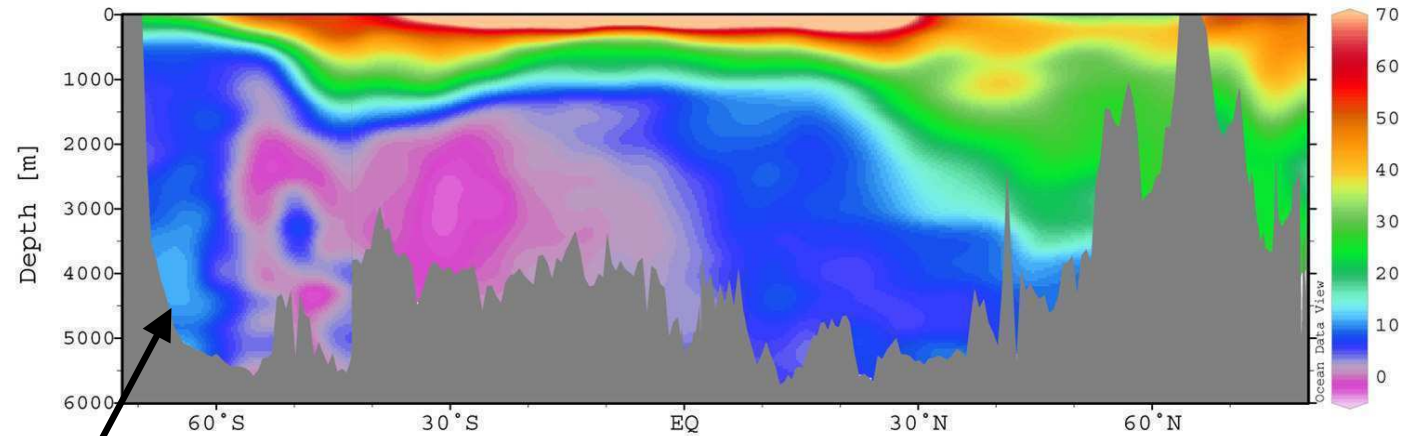


## oxygen undersaturated waters

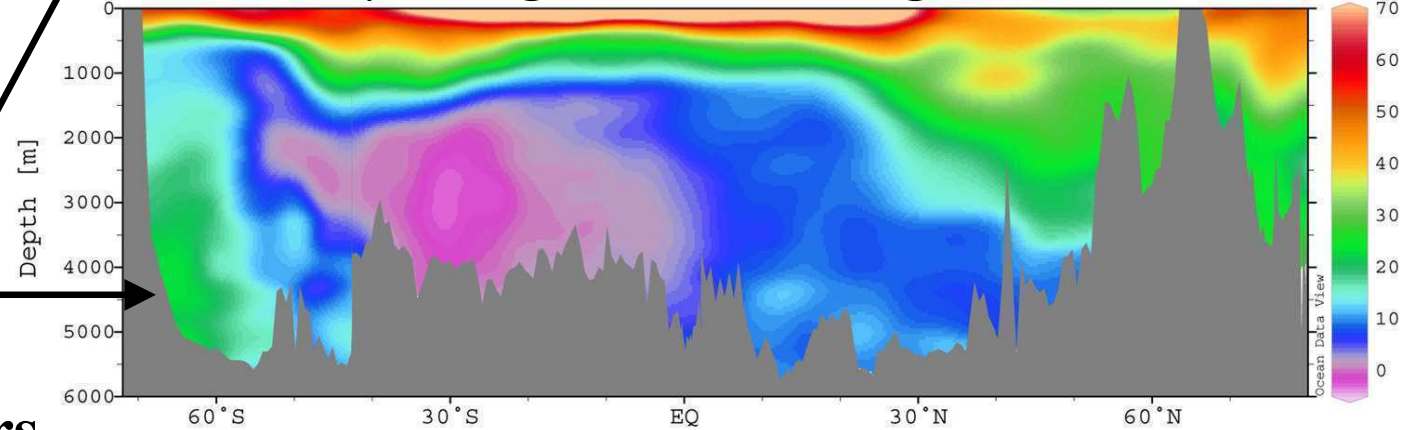


# RESULTS

Cant ( $\mu\text{mol/kg}$ ) calculated using AOU ( $\alpha=0$ )



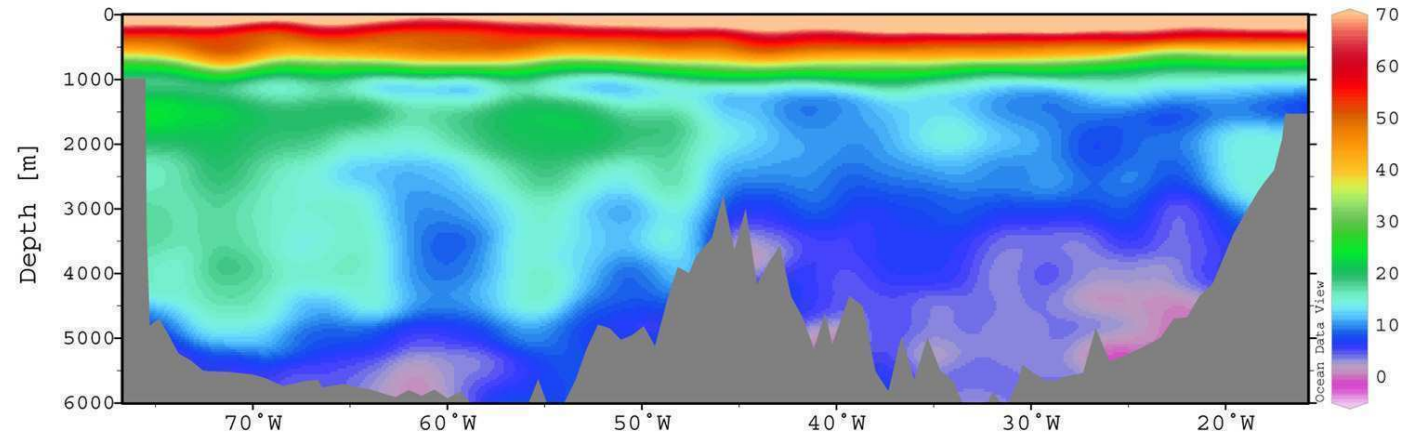
Cant ( $\mu\text{mol/kg}$ ) calculated using TOU ( $\alpha=12\%$ )



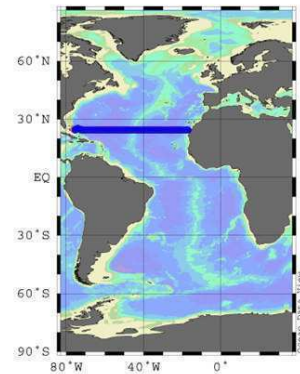
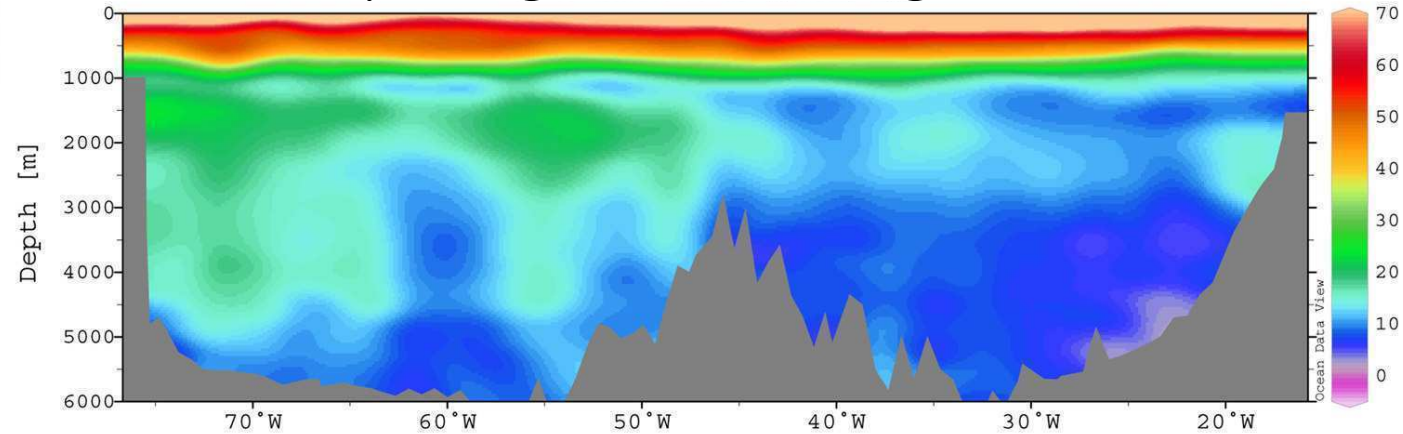
Large  
difference  
in cold waters

# RESULTS

**Cant ( $\mu\text{mol/kg}$ ) calculated using AOU ( $\alpha=0$ )**



**Cant ( $\mu\text{mol/kg}$ ) calculated using TOU ( $\alpha=12\%$ )**



**Small  
difference  
in bottom  
waters**





## **Etude du carbone anthropique dans l'Océan Indien Austral : Distribution et variabilité décennale**

**Résumé :** L'Océan Austral est le siège de processus de formation d'eaux modales, profondes et de fond, ce qui en fait un acteur d'importance dans la séquestration du carbone anthropique. Dans cette étude la distribution de carbone anthropique dans l'Océan Austral a été analysée en employant différentes méthodes diagnostiques. Les résultats déduits d'observations collectées à la frontière Indien-Atlantique (WOCE/CIVA2) montrent des inventaires de carbone anthropique plus élevés que les précédentes estimations basées sur les observations ou déduites de modèles océaniques. Parallèlement à l'invasion de carbone anthropique, le cycle du carbone océanique subit l'impact du changement climatique à travers la modification des processus dynamiques et biogéochimiques. L'analyse de données acquises entre 1978 et 2001 (GEOSECS, INDIGO, WOCE et OISO) montre que l'accroissement de carbone inorganique dissous (DIC) dans les Eaux de Mode (300-800m) est significatif sur les deux décennies. Sur la période 1985-2001, il est montré que les variations de DIC observées dans ces masses d'eau sont inférieures à l'accroissement de carbone anthropique. La différence, associée à une diminution des concentrations moyennes d'oxygène, pourrait être expliquée par une modification de la production primaire dans la région frontale circumpolaire. L'ensemble de ces résultats suggère, d'une part, de réviser les inventaires de carbone anthropique à l'échelle de l'Océan Austral et, d'autre part, de mieux prendre en compte le couplage entre cycles biogéochimiques et forçages climatiques pour séparer la variabilité naturelle et les impacts anthropiques dans l'océan.

## **Study of anthropogenic carbon in the Southern Indian Ocean: Distribution and decadal variability**

**Abstract :** The Southern Ocean where mode, deep and bottom water are formed has a high capacity for sequestering anthropogenic carbon. In this study the distribution of anthropogenic carbon in the Southern Ocean was analyzed using different data-based methods. Results deduced from observations collected at the Indian-Atlantic boundary (WOCE/CIVA2) show higher anthropogenic carbon inventories than previous estimates deduced from either observations or ocean models. In addition to the invasion of anthropogenic carbon, the ocean carbon cycle is subjected to the impact of climate change through the modification of dynamical and biogeochemical processes. The analysis of data collected between 1978 and 2001 (GEOSECS, INDIGO, WOCE and OISO) shows that the increase in dissolved inorganic carbon (DIC) in Mode Waters (300-800m) is significant over the two decades. Over the period 1985-2001, it is shown that the variations of DIC observed in these water masses are lower than the increase in anthropogenic carbon. The difference, which is associated with a decrease in oxygen mean concentrations, could be explained by a change primary production in the circumpolar frontal region. The results obtained in our study suggests that there is a need, firstly, to re-evaluate anthropogenic carbon inventories at the scale of the Southern Ocean and, secondly, to better account for the coupling between biogeochemical cycles and climate forcing in order to separate natural variability and anthropogenic impacts in the ocean.